

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 agosto 1908.*

~~~~~

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina.* Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI<sup>(1)</sup>.

## I. — ALCUNE OSSERVAZIONI PRELIMINARI SUI LIQUIDI OCULARI.

Sebbene le nostre ricerche siano essenzialmente volte allo studio della lente cristallina, tuttavia non potendo trascurare il fatto che essa normalmente si trova, per così dire, immersa da una parte nell'umor acqueo e dall'altra nel vitreo abbiamo creduto di aggiungere alle ricerche da noi<sup>(2)</sup> già fatte su questi liquidi, queste altre non meno intimamente connesse col l'argomento principale del nostro studio.

*Vitrei dializzati.* — Una ventina di corpi vitrei di cane furono messi a dializzare in dializzatore di « viscose » Leune, contro acqua distillata satura di cloroformio, fra il 20 e il 24 febbraio 1908.

<sup>(1)</sup> Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Fil. Bottazzi e E. Sturchio, *Sull'origine della pressione oculare.* Arch. di Oftalm., XIII, 1906. Arch. ital. de Biol., 45, pag. 198, 1906.

N. Scalinci, *Untersuch. über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Humor aqueus.* Arch. f. Augenheilk., 57, pag. 214, 1907.

Sono esaminati il 18-20 giugno 1908.

Durante la lunga dialisi, i vitrei si rigonfiarono ma non presentarono altre modificazioni degne di nota. Il volume del contenuto del dializzatore è un poco aumentato.

Esame di questo contenuto.

Esso è divisibile in una parte fluida, e in una parte "gelatinosa".

*Parte liquida.* — Non coagula minimamente al calore.

Ha reazione neutra alle carte di tornasole e alla fenoltaleina.

L'alcool non vi produce precipitazione.

Reazioni di Heller e del biureto, negative.

Conduttività elettrica  $< 1 \times 10^{-6}$ .

Questo liquido è privo di colloidi proteici.

*Parte gelatinosa.* — Questa apparisce costituita dai singoli corpi vitrei originali, che non si sono nè disfatti nè deformati, e sono rimasti nettamente distinti fra loro.

La soluzione 10 % Na OH non modifica minimamente il corpo vitreo. L'aggiunta di soluz.  $\frac{n}{1}$  HCl fino a neutralizzazione, e poi a forte acidificazione, non provoca alcuna mutazione. Bollito il vitreo in questa soluzione acida, esso si liquefa, senza che vi apparisca alcun coagulo.

Due vitrei, evidentemente rigonfiati, messi in una provetta, sono portati alla temperatura di 100° C: si osserva che, durante il progressivo riscaldamento, man mano essi si coartano, assumendo una forma prima ovalare, poi globosa, mentre se ne sprema il contenuto liquido. Da ultimo, i due vitrei sono ridotti a due piccoli grumi opachi; sembrano due grumi di fibrina. Esaminati questi al microscopio, rivelano una costituzione fibrosa reticolare.

La soluzione  $\frac{n}{1}$  Na Cl non modifica, in breve tempo, l'aspetto del vitreo dializzato, che galleggia su esso.

Immerso un vitreo dializzato in alcool 97 %, esso va al fondo; man mano diminuisce di volume, si raggrinza, si deforma; sembra una vescica semivuota, con la parete pieghettata.

Le stesse modificazioni presenta un altro vitreo immerso in soluzione  $\frac{n}{1}$  HCl, ma dopo maggior tempo.

*Vitrei non dializzati.* — I vitrei non dializzati presentano, le seguenti reazioni.

Scaldando un vitreo alla fiamma, in un comune tubo d'assaggio, mentre prima era affatto trasparente, vi comincia ad apparire una opalescenza e poi una opacità a chiazze alla superficie. Nel tempo stesso, il vitreo, di cui ora



può scorgersi il contorno nel suo proprio liquido in cui è immerso, si viene retraendo, coartando, e a misura che si coarta diventa più opaco, mentre la sua struttura spugnosa vi apparisce più distinta. Finalmente il vitreo si riduce a un grumo di materia grigiastra nuotante nel liquido limpidissimo da esso spremuto.

Come si sa il vitreo sembra essere costituito di una trama fibrillare disposta a maglie, una specie di spugna, contenente una certa quantità di liquido, che sembra essere una soluzione acquosa di più cristalloidi.

Le fibrille del reticolo del vitreo, probabilmente più fitto alla periferia che al centro, sono dunque costituite di sostanza proteica, coagulabile al calore; non possono quindi essere di natura collagena <sup>(1)</sup> (connettivale) o elastica; e il liquido del vitreo sembra essere privo di proteine coagulabili al calore, senz'altro trattamento.

Se però si aggiunge al liquido già riscaldato una goccia di soluzione 0,1 n di acido acetico, il liquido s'intorbida, e più tardi vi apparisce un precipitato granuloso, che non si ridiscioglie in un eccesso dello stesso acido; il che dimostra che, se proteine esistono nell'umor vitreo, indipendentemente da quelle organizzate che costituiscono il reticolo fibrillare e che coagulano al calore senza altro trattamento, esse non sono proteine della lente. Probabilmente, l'albumina trovata da Mörner è sieroproteina; ma questa forse vi passa dopo la morte dell'animale, non preesiste nell'umor vitreo; essa non coagula, non fiocchifica al calore di ebullizione, a causa della reazione alcalina del liquido stesso; neutralizzando il liquido caldo con acido acetico questa proteina coagulerebbe. Ma questo risultato è reso poco chiaro dal fatto che l'aggiunta dell'acido acetico, per poco che sia superiore alla quantità sufficiente a neutralizzare il liquido, precipita l'ialomucoide di Mörner, che è quello a cui è dovuta propriamente la fiocchificazione che si osserva in tali condizioni.

La reazione di Heller dà risultato positivo nell'umor vitreo estratto da occhi di animali uccisi 24 ore prima.

*Umor acqueo.* — L'umor acqueo bollito non dà precipitato di sorta; ma se si aggiunge al liquido caldo un poco di acido acetico diluito, tosto il liquido s'intorbida, poi fiocchifica, e da ultimo un piccolo ma nettissimo precipitato fioccoso si raccoglie al fondo del tubetto. Un piccolo eccesso di acido acetico non ridiscioglie il precipitato. Ciò dimostra che *la sostanza*

(<sup>1</sup>) Hammarsten dice (*Lehrb. d. physiol. Chemie*, 1907, pag. 492): « Der Glaskörper wird oft als eine Art Gallertgewebe betrachtet. Die Häute (?) desselben bestehen nach C. Mörner aus leimgebender Substanz ». Molti Autori hanno accettato questo modo di vedere di Mörner, contro il quale stanno anche i risultati delle ricerche circa la natura e la genesi e le connessioni dei filamenti formanti il reticolo del vitreo.

che coagula al calore non deriva dalla lente cristallina <sup>(1)</sup> Essa è forse d'origine sanguigna.

L'esistenza di proteine nell'umor acqueo è dimostrata dalla reazione di Heller, e dal fatto che anche l'alcool vi produce un tenue precipitato.

Dell'esistenza d'un mueoide nell'umor acqueo non è fatta parola dagli Autori.

*Reazione chimica dei liquidi oculari.* — Gli Autori sono concordi nell'ammettere che l'umor acqueo e l'umor vitreo danno reazione alcalina <sup>(2)</sup>.

Solo recentemente C. Foà <sup>(3)</sup>, servendosi del metodo elettrometrico (pile di concentrazione) per determinare la concentrazione degli'idrogenioni, trovò:

per l'umor acqueo di cavallo  $C_H = 0,893 \times 10^{-7}$

per l'umor vitreo "  $C_H = 1,005 \times 10^{-7}$

per l'umor acqueo di cane  $C_H = 7,92 \times 10^{-7}$ ,

vale a dire che « l'umor acqueo e l'umor vitreo di cavallo e di cane sono liquidi sensibilmente neutri ».

Invece di fare determinazioni elettrometriche, noi abbiamo accuratamente indagato il modo di comportarsi dei due liquidi oculari alla fenolftaleina (soluzione alcoolica). Ecco quel che abbiamo constatato.

I liquidi, estratti da animali viventi (cani, conigli) e saggiati subito, non arrossano immediatamente la fenolftaleina, ma l'arrossano in un tempo variabile da 20' a 30'. L'arrossamento incomincia ad essere manifesto negli strati superiori del liquido, a contatto dell'aria; rimescolando, sparisce, e poi ritorna; man mano invade gli strati profondi, finchè tutto il liquido apparisce intensamente rosso. Basta farvi gorgogliare per pochi secondi anidride carbonica, per vedere il liquido scolorarsi.

I liquidi estratti da animali morti da circa 24 ore (buoi e altri animali da mattatoio), arrossano la fenolftaleina dopo un tempo notevolmente maggiore, che varia dalle 6 alle 12 e più ore; e l'arrossamento si comporta come nel caso detto dianzi. Ma se per il liquido si fa gorgogliare idrogeno per qualche tempo, o se si bollicisce il liquido (acqueo o vitreo) per pochi secondi, esso diventa capace di arrossare subito la fenolftaleina. E l'arros-

(1) Leber, dopo aver detto che il contenuto dell'umor acqueo in albumina aumenta dopo la morte aggiunge: « Diese erhebliche (von 0,05 bis 0,58 %) Zunahme des Eiweißgehaltes kann, da keine andere ausreichende Quelle dafür vorhanden ist, nur aus der Linse stammen ». (Graefe-Saemisch, Handbuch der gesamten Augenheilk. I Teil. II Bd. Kap. XI, pag. 439, II<sup>e</sup> Aufl., Leipzig. 1903).

(2) O. Hammarsten. Lehrb. d. physiol. Chem.; VI<sup>e</sup> Aufl.; pag. 265 e 403; 1907.

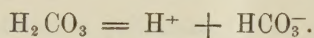
(3) Arch. di Fisiologia, III, pag. 405-406, 1906.



samento sparisce, se vi si fa gorgogliare  $\text{CO}_2$ , per tornare se si scaccia l'anidride carbonica mediante un gas inerte o la bollitura (la fenoltaleina aggiunta al liquido non si altera in modo degno di nota durante queste operazioni).

I liquidi oculari, dunque, si comportano, per quanto riguarda la loro « reazione chimica », come una soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  contenente quantità più o meno grande di acido carbonico.

Questo acido si trova in quantità maggiore nei liquidi estratti da animali morti da parecchie ore: evidentemente l'acido carbonico, formantesi nei tessuti, per il sangue e la linfa si diffonde verso i liquidi oculari, dove raggiunge una tensione tale da conferire reazione acida ai medesimi, dissociandosi esso elettroliticamente:



La concentrazione degli idrogenioni, secondo recentissime determinazioni elettrometriche fatte da C. Foà <sup>(1)</sup> nei liquidi di animale morto da sette ore, fu trovata:

$$\text{nell'acqueo } C_{\text{H}} = 1,85 \times 10^{-7}$$

$$\text{nel vitreo } C_{\text{H}} = 3,11 \times 10^{-7}.$$

Se invece si estirpa l'occhio dell'animale, mentre questo è ancora in vita e respira, per raccogliere il vitreo, o si aspira l'acqueo dall'occhio normale, si comprende che la  $C_{\text{H}}$  in questi liquidi debba esser trovata minore, tale da non conferire « reazione acida » ai medesimi; essa fu infatti trovata da C. Foà <sup>(1)</sup>:

$$C_{\text{H}} = 5,2 \times 10^{-9},$$

per l'acqueo.

Bisogna però convenire che il tempo necessario per raccogliere l'acqueo e per fare le determinazioni è già sufficiente a impoverire il liquido di  $\text{CO}_2$ ; così che se i valori di  $C_{\text{H}}$  dati dai liquidi di animali morti sono eccessivamente alti, perchè in quei liquidi si è diffuso l'acido carbonico dei tessuti asfittici circostanti, i valori di  $C_{\text{H}}$  dati dai liquidi tolti dagli animali viventi sono sempre un po' più bassi dei liquidi normali. Infatti nemmeno i liquidi tolti da animali viventi e saggiati subito arrossano la fenoltaleina. Essi debbono rimanere all'aria un certo tempo, prima di arrossarla; durante il qual tempo essi perdono un poco di acido carbonico, e quando la concen-

<sup>(1)</sup> Ringraziamo il dott. C. Foà di aver fatto, in seguito a nostra preghiera, queste nuove determinazioni, e di avercene comunicato per lettera i risultati.

trazione degli  $H^+$  è tale ( $C_H = 1 \times 10^{-9}$ ) da permettere che la fenolftaleina muti di colore, questa svela reazione alcalina.

In conclusione:

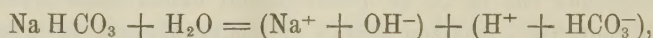
1. L'umor acqueo contiene normalmente una quantità piccolissima di proteina coagulabile dal calore, che però non ha i caratteri delle proteine lenticolari, e forse è d'origine sanguigna (o linfatica).

2. Il corpo vitreo è fatto a simiglianza d'una spugna, il cui reticolo è costituito di sostanza proteica coagulabile dal calore, e che si coarta durante la coagulazione, spremendo fuori il liquido contenuto negli alveoli. Questo liquido contiene piccola quantità d'un corpo precipitabile dall'acido acetico e che non si scioglie in un eccesso dell'acido (ialomucoide di Mörner), e forse anche la stessa proteina, coagulabile dal calore, che si trova nell'acqueo.

3. Trascurando queste minime quantità di colloidi proteici, i liquidi oculari possono considerarsi come soluzioni acquose di cristalloidi, fra i quali prevale il cloruro sodico.

4. Per quanto riguarda la « reazione chimica », i liquidi oculari si comportano come una soluzione di  $NaHCO_3$  contenente acido carbonico in quantità tale da rendere quei liquidi neutri alla fenolftaleina, in condizioni fisiologiche.

Se diminuisce il contenuto (la tensione parziale) di acido carbonico, prevalendo la scissione idrolitica del  $NaHCO_3$  sulla dissociazione elettrolitica del  $H_2CO_3$ :



la concentrazione degli  $OH^-$  sarà maggiore della concentrazione degli  $H^+$ , e i liquidi daranno reazione alcalina.

Se, per contro, aumenta molto il contenuto in  $H_2CO_3$ , siccome il primo  $H$  di questo si dissocia facilmente in forma di  $H^+$ , la concentrazione degli  $H^+$  sarà maggiore di quella degli  $OH^-$ , e i liquidi, passando per lo stato di neutralità, finiranno per diventare acidi, e non arrosseranno la fenolftaleina. (Se essi presentano tuttavia « reazione alcalina » alle *carte* rosse di tornasole, ciò è dovuto al fatto che, l'acido carbonico essendo volatile, tenendo la *cartina* bagnata all'aria esso si libera dal liquido che la bagna, rimanendo sulla carta l'alcali che l'imbluisce. È come quando si fa gorgogliare l'idrogeno per il liquido cui è stata aggiunta una goccia di fenolftaleina. Se, invece delle carte, si usa la tintura di tornasole, i liquidi oculari saturi di acido carbonico appariranno acidi, o per lo meno non alcalini, anche al tornasole).



5. Questo modo di comportarsi dei liquidi oculari non è senza importanza per quanto riguarda la normale trasparenza del cristallino, perchè, come vedremo, l'acido carbonico è capace di precipitare le proteine lenticolari esitole allo stato di alcaliproteine, onde può prevedersi che anche un eccesso di acido carbonico nei liquidi oculari può produrre opacamento superficiale della lente cristallina.

**Matematica.** — *Condizioni necessarie e sufficienti perchè un insieme continuo  $\infty^r$  di trasformazioni costituisca un gruppo.*  
Nota di CARLO SEVERINI, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

In due Note recentemente pubblicate <sup>(1)</sup> ho cercato di generalizzare il primo teorema fondamentale di Lie, e sono riuscito nel mio intento, di assegnare le condizioni necessarie e sufficienti, affinchè un insieme continuo  $\infty^r$  di trasformazioni costituisca un gruppo, nel caso che ad esso appartenga la trasformazione identica. Mi propongo ora di far vedere come si risolva per un insieme qualsivoglia la medesima questione.

1. Si consideri l'insieme  $\infty^r$  di trasformazioni:

$$(1) \quad x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

ove le  $f_i(x, a)$  indicano funzioni analitiche, monodrome delle variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e dei parametri  $a_1, a_2, \dots, a_r$ , alle quali funzioni intenderemo sempre riferirci in seguito.

Perchè le (1) costituiscano un gruppo dovranno anzitutto essere tali, che la trasformazione composta:

$$(2) \quad x''_i = f_i(f(x, a), b) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

con due qualsivogliano di esse:

$$\begin{aligned} x'_i &= f_i(x, a) \\ x''_i &= f_i(x', b) \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

contenga soltanto  $r$  parametri essenziali.

<sup>(1)</sup> *Studio sul primo teorema fondamentale di Lie.* Rend. del Circ. Mat. di Palermo, t. XXV (1908); *Aggiunta alla Nota: Studio sul primo teorema fondamentale di Lie.* Idem, t. XXV (1908).

Le condizioni necessarie e sufficienti perchè ciò abbia luogo sono state da me poste sotto una nuova forma, che ben si presta al caso nostro, nella prima delle Note dianzi citate. Convieni anzitutto che richiamiamo brevemente le considerazioni svolte in detta Nota.

Perchè le (2) contengano soltanto  $r$  parametri essenziali, è necessario, come si sa, che le  $x'$ , date dalle (1), quali funzioni dei parametri, soddisfino ad equazioni della forma:

$$(3) \quad \frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho k}(a) \quad \left( \begin{matrix} h = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, r \end{matrix} \right),$$

in cui il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$  non sia identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non soddisfino a nessun sistema di equazioni della forma:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_{\rho} \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

coi coefficienti  $g_{\rho}$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli. Inoltre la (2) potrà scriversi:

$$x'_i = g_i(x, c) \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

ove le  $c$  sono funzioni delle  $a$  e delle  $b$ :

$$(4) \quad c_k = \theta_k(a, b) \quad (k = 1, 2, \dots, r);$$

e le (4) possono risolversi sia rispetto alle  $a$ , sia rispetto alle  $b$ . Se ne deduce che è possibile, dato un sistema di valori  $a^{(0)}$  dei parametri, soddisfare alle equazioni:

$$\theta_k(a, b) = \theta_k(a^{(0)}, a^{(0)}) \quad (k = 1, 2, \dots, r)$$

sia assegnando le  $a$  e calcolando le  $b$ , sia inversamente assegnando le  $b$  e calcolando le  $a$ ; ovvero, ciò che è lo stesso, indicando con  $S_a$  la trasformazione rappresentata dalle (1), che si può soddisfare all'equazione simbolica:

$$(5) \quad S_a S_b = S_{a^{(0)}}^2$$

sia assegnando la  $S_a$  e calcolando la  $S_b$ , sia assegnando la  $S_b$  e calcolando la  $S_a$ .

La (5) può anche scriversi:

$$S_{a^{(0)}}^{-1} S_a = S_{a^{(0)}} S_b^{-1}.$$

Ponendo:

$$(6) \quad S_{a^{(0)}}^{-1} S_a = E_a$$



si ha allora:

$$S_{a^{(0)}} S_b^{-1} = E_a$$

donde:

$$(7) \quad S_b = E_a^{-1} S_{a^{(0)}}.$$

Se le  $a^{(0)}$  sono scelte in modo che per esse non si annulli il determinante delle  $\psi_{pk}(a)$ , le (6) costituiscono, in base al primo teorema fondamentale di Lie, un gruppo, al quale appartiene la trasformazione  $E_a^{-1}$ , sicchè posto:

$$E_a^{-1} = E_{a'}$$

si ottiene, per la (7):

$$S_b = E_{a'} S_{a^{(0)}}.$$

Questa relazione e la (6) ci dicono che l'insieme dato di trasformazioni coincide con ciascuno dei due insiemi:

$$(8) \quad S_{a^{(0)}} E_a, E_a S_{a^{(0)}}.$$

Se con  $a$  ed  $\bar{a}$  indichiamo i parametri che in questi due insiemi rispettivamente determinano una medesima trasformazione, potremo scrivere:

$$S_{a^{(0)}} E_a = E_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}$$

ossia:

$$E_a = S_{a^{(0)}}^{-1} E_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}$$

donde in ultimo, per la (6)

$$(9) \quad S_a = S_{a^{(0)}}^{-1} S_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}.$$

Perchè la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contenga soltanto  $r$  parametri essenziali è dunque anche necessario che l'insieme dato venga, per mezzo di una sua trasformazione, corrispondente a valori dei parametri, che non annullano il determinante delle  $\psi_{pk}(a)$ , trasformato in se stesso.

Questa condizione e l'altra sopra detta che le  $x'$ , date dalle (1), come funzioni dei parametri, soddisfacciano ad equazioni della forma delle (3), colle indicate proprietà per le  $\xi_{pk}(x')$  e per le  $\psi_{pk}(a)$ , sono anche sufficienti al nostro scopo. Se partiamo infatti dalla (9) e risaliamo, otteniamo che all'insieme dato competono le due rappresentazioni, simbolicamente indicate mediante le (8), e però la trasformazione composta con due qualsivogliano di esso:

$$S_a = S_{a^{(0)}} E_a, \quad S_b = E_{\bar{b}} S_{a^{(0)}}$$

potendosi scrivere:

$$S_a S_b = S_{a^{(0)}} E_a E_{\bar{b}} S_{a^{(0)}},$$

contiene come parametri essenziali gli  $r$  parametri essenziali, da cui dipende la  $E_a E_{\bar{b}}$ .

In ciò che precede s'intende bene che ci si deve riferire a convenienti intorni di  $S_{a^{(0)}}$ , ma la proprietà che, componendo due qualsivogliano delle (1), si ottenga una trasformazione, contenente soltanto  $r$  parametri essenziali, resta nondimeno, senza limitazione alcuna, stabilita. Posto infatti:

$$(10) \quad x'_i = f_i(f(x, a), b) = F_i(x, a, b) \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

se con  $\mu$  s'indica la caratteristica della matrice:

$$\left\| \begin{array}{cccccccc} \frac{\partial F_1}{\partial a_1} & \frac{\partial F_2}{\partial a_1} & . & . & . & . & . & \frac{\partial F_n}{\partial a_1} \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ \frac{\partial F_1}{\partial a_r} & \frac{\partial F_2}{\partial a_r} & . & . & . & . & . & \frac{\partial F_n}{\partial a_r} \\ \frac{\partial F_1}{\partial b_1} & \frac{\partial F_2}{\partial b_1} & . & . & . & . & . & \frac{\partial F_n}{\partial b_1} \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ \frac{\partial F_1}{\partial b_r} & \frac{\partial F_2}{\partial b_r} & . & . & . & . & . & \frac{\partial F_n}{\partial b_r} \end{array} \right\|$$

con  $\mu_1$  la caratteristica della matrice analoga, ottenuta aggregando alle  $F_i$  tutte le loro derivate prime rapporto alle  $x$ , con  $\mu_2$  la caratteristica della matrice ottenuta, aggregando tutte le derivate prime e seconde rispetto alle  $x$ , e così via, il numero dei parametri essenziali nell'insieme di trasformazioni (10) coincide col massimo valore  $s \leq 2r$ , che si può raggiungere, percorrendo la successione:

$$\mu_1 \leq \mu_2 \leq \dots \leq 2r \quad (1);$$

e se  $s = r$  mentre le  $a$  e le  $b$  variano in certi intorni delle  $a^{(0)}$ , ciò dovrà verificarsi sempre.

Con quanto precede resta stabilito il seguente teorema, al quale in principio abbiamo accennato:

*Se l'insieme dato  $\infty^r$  di trasformazioni*

$$(1) \quad x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

(1) Cfr. Bianchi, *Lezioni sulla teoria dei gruppi finiti, continui di trasformazioni*. Pisa, Ed. Spoerri, 1903.



è tale, che la trasformazione composta con due qualsivogliano di esso contiene soltanto  $r$  parametri essenziali:

a) le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfano ad equazioni della forma:

$$(3) \quad \frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho k}(a) \quad \begin{pmatrix} h = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, r \end{pmatrix},$$

in cui il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$  non è identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non possono soddisfare a nessun sistema di equazioni della forma:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_{\rho} \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

coi coefficienti  $g_{\rho}$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli;

b) essendo  $S_{a^{(0)}}$  una trasformazione dell'insieme, corrispondente a valori dei parametri che non annullano il determinante suddetto, l'insieme medesimo viene, per mezzo di  $S_{a^{(0)}}$ , trasformato in se stesso.

Viceversa, se le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfano ad equazioni del tipo (3), ed esiste una trasformazione come  $S_{a^{(0)}}$ , che gode delle dette proprietà, la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1), contiene soltanto  $r$  parametri essenziali.

2. Le due condizioni contemplate nel precedente teorema sono evidentemente necessarie, affinchè l'insieme dato di trasformazioni possa costituire un gruppo.

Vogliamo ora far vedere che queste condizioni, insieme coll'altra, parimenti necessaria, che esista una trasformazione  $S_{a^{(1)}}$ , corrispondente a valori dei parametri che non annullano il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$ , per la quale moltiplicando le trasformazioni dell'insieme (1), si ottengano trasformazioni dello stesso insieme, sono anche al nostro scopo sufficienti.

Riguardo all'ultima condizione è da osservare che non fa d'uopo distinguere in quale ordine la  $S_{a^{(1)}}$  s'intenda composta colle trasformazioni (1), dacchè essa trasforma in sè l'insieme di tali trasformazioni, e si ha quindi:

$$S_a S_{a^{(1)}} = S_{a^{(1)}} S_{a'},$$

almeno finchè la  $S_a$  e la  $S_{a'}$  variano in convenienti intorno di  $S_{a^{(1)}}$ , come a noi occorre. Questo fatto che è senz'altro espresso dalla seconda condizione, ove in particolare la  $S_{a^{(0)}}$  coincida colla  $S_{a^{(1)}}$ , è in ogni caso conseguenza delle prime due condizioni, le quali fanno sì che la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contenga soltanto  $r$  parametri essenziali, e quindi che la  $S_{a^{(1)}}$ , come ogni altra trasformazione, i cui parametri non annullino il solito determinante, trasformi in sè (cfr. teor. prec.) l'insieme dato.

Ciò posto, dalla prima delle condizioni ora dette, tenendo conto che nell'insieme (1) gli  $r$  parametri sono essenziali, deduciamo, come è noto, che le  $r$  trasformazioni infinitesimali:

$$X_p f = \sum_{h=1}^{h=r} \xi_{ph}(x) \frac{\partial f}{\partial x_h} \quad (p = 1, 2, \dots, r)$$

sono linearmente indipendenti ed atte a generare un gruppo  $G_r$  ad  $r$  parametri essenziali. Ogni trasformazione dell'insieme dato, nell'intorno di una di esse, corrispondente a valori dei parametri, che non annullano il determinante delle  $\psi_{ph}(a)$ , si otterrà facendo seguire a questa una trasformazione di detto gruppo, presa in un intorno della identica.

Si considerino ora due trasformazioni qualsivogliano nell'intorno della  $S_{a(1)}$ :

$$S_a = S_{a(1)} E_\mu, \quad S_b = S_{a(1)} E_\nu$$

ove  $E_\mu, E_\nu$  indicano due determinate trasformazioni di  $G_r$ , e si formi il prodotto:

$$(11) \quad S_a S_b = S_{a(1)} E_\mu S_{a(1)} E_\nu.$$

Dalle prime due condizioni, che abbiamo posto, segue, in forza del risultato del § 1, che la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contiene soltanto  $r$  parametri essenziali, e l'insieme dato viene quindi, per la prima parte del risultato medesimo, trasformato in sè da ogni trasformazione di esso, i cui parametri non annullino il solito determinante, in particolare dalla  $S_{a(1)}$ , cosicchè si potrà scrivere:

$$S_{a(1)}^{-1} S_a S_{a(1)} = S_{a'}$$

donde:

$$S_{a(1)}^{-1} S_{a(1)}^{-1} S_a S_{a(1)} = S_{a(1)}^{-1} S_{a'};$$

e poichè il gruppo delle  $S_{a(1)}^{-1} S_a$  coincide col gruppo  $G_r$ , sarà:

$$S_{a(1)}^{-1} E_\mu S_{a(1)} = E_{\mu'}$$

ossia:

$$E_\mu S_{a(1)} = S_{a(1)} E_{\mu'},$$

per modo che la (11) si cambia nell'altra:

$$S_a S_b = S_{a(1)}^{-1} E_{\mu'} E_\nu;$$

e posto:

$$E_{\mu'} E_\nu = E_\pi$$



si ha ancora:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}}^2 E_\pi.$$

In fine se:

$$E_\pi = S_{a^{(1)}}^{-1} S_c$$

risulta:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}}^2 S_{a^{(1)}}^{-1} S_c$$

cioè:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}} S_c$$

la quale, per la terza delle poste condizioni, ci dice che la  $S_a S_b$  appartiene all'insieme dato: questo costituisce dunque un gruppo.

Riassumendo possiamo ora enunciare il seguente teorema:

*Affinchè l'insieme  $\infty^r$  di trasformazioni:*

$$x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

*costituisca un gruppo è necessario e sufficiente:*

*a) che le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfino ad equazioni della forma:*

$$\frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho k}(a) \quad \left( \begin{array}{l} h = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, r \end{array} \right)$$

*in cui il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$  non sia identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non soddisfino a nessun sistema di equazioni della forma:*

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_\rho \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

*coi coefficienti  $g_\rho$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli;*

*b) che esista nell'insieme una trasformazione  $S_{a^{(0)}}$ , i cui parametri non annullino il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$ , per mezzo della quale l'insieme medesimo venga trasformato in se stesso;*

*c) che esista una trasformazione, distinta o no dalla  $S_{a^{(0)}}$ , e corrispondente ancora a valori dei parametri, che non annullano il detto determinante, per la quale moltiplicando le trasformazioni dell'insieme, si ottengano trasformazioni che ad esso appartengono.*

OSSERVAZIONE. — La seconda e terza condizione sono in particolare soddisfatte, se, per valori dei parametri, che non annullano il solito determinante, esiste fra le (1) la trasformazione identica: si ha allora il primo teorema fondamentale di Lie.

Chimica. — *L'azione dei vini e degli alcoli studiata sulle rane* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del prof. VITTORIO NAZARI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Mentre nella letteratura recente non mancano studî sugli alcoli e specialmente su quello etilico, considerati come alimento, molto meno numerosi sono quelli che riguardano l'azione fisiologica e l'azione tossica di queste sostanze. Tale circostanza mi spinse ad intraprendere una serie di esperienze intorno all'importante argomento, delle quali mi accingo a riassumere qui i risultati conseguiti.

Lo scopo preciso delle mie ricerche è stato quello di studiare i fenomeni che si manifestano negli organismi viventi, somministrando ad essi dosi leggere di alcool etilico e di altri alcoli della medesima serie, di quelle dosi, cioè, che non determinano la morte degli animali. Le esperienze sono state eseguite per ora sulle rane, animali che si prestano molto bene a queste ricerche, poichè, oltre ad essere sensibilissime all'azione dell'alcool, possono presentare un periodo tipico di rilasciamento muscolare, dal quale si rianno completamente, quando la dose non è molto forte. Questo periodo veramente tipico di narcosi, corrispondente con tutta probabilità al periodo di ebbrezza nell'uomo, venne utilizzato, per così dire, nella esecuzione delle esperienze necessarie agli studî intrapresi. Esso venne considerato in relazione con il peso delle rane, con la qualità e quantità dell'alcool iniettato e con la durata della narcosi. Nel procedere, pertanto, alle numerose prove, ho pesate le rane ed iniettato, quasi sempre, un centimetro cubico della soluzione alcoolica da sperimentare nella cavità addominale.

La determinazione della ricchezza alcoolica si fece sempre col processo della distillazione. cento cc. di un vino, o di una soluzione alcoolica, esattamente misurati alla temperatura di 15° C., vennero messi in un pallone, a fondo rotondo, della capacità di circa 300 cc., insieme all'acqua di lavaggio del recipiente che conteneva il vino o la soluzione alcoolica. Dopo ciò si incominciava la distillazione e la si sospendeva solo dopo aver distillato, per lo meno, 75 cc. del liquido primitivo. A questo liquido si aggiungeva dell'acqua distillata, fino ad avere un volume di 100 cc., non tralasciando di fare attenzione alla temperatura, che doveva essere di 15°. Dopo ciò veniva determinato il peso specifico del liquido, mediante una bilancia idrostatica ben controllata, sensibile fino alla quarta cifra decimale, e si calcolava il volume dell'alcool per 100 cc., consultando le tavole di Windisch.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisiologica della R. Università di Roma.



I risultati delle singole esperienze ordinati secondo il grado di alcoolicità del liquido iniettato, dimostrano che le soluzioni al 4 % su rane il cui peso oscillava da 14 a 18 gr., non produssero narcosi. Con la soluzione alcoolica del 5 %, soltanto in cinque rane mancò la narcosi; il loro peso oscillava da 12 a 18 gr. Le altre presentarono narcosi di durata variabile, che si prolungò per un maggiore intervallo di tempo in quelle meno pesanti (da 10 a 13 gr.), e fu di pochi minuti in quelle più pesanti (da 18 a 20 gr.). Con le soluzioni alcooliche al 7,5 % due rane che pesavano rispettivamente 13 e 15 gr., morirono. Quattro che pesavano, rispettivamente, 26, 28, 29 e 40 gr., non presentarono narcosi; cinque ebbero un periodo narcotico diverso per durata, quantunque il peso delle rane fosse quasi uguale.

Le rane che subirono l'iniezione all'8 %, ad eccezione di una, molto piccola (12 gr.), che morì, entrarono in narcosi per un tempo variabile: tempo non sempre proporzionale al peso dell'animale. Infatti, p. es., si osservò che la narcosi di una rana che pesava 26 gr., durava dieci minuti, mentre quella di un'altra rana che pesava 16 gr., durava soltanto cinque minuti.

Una grande quantità delle esperienze sono state eseguite con una soluzione al 10 %, che rappresenta la ricchezza alcoolica più comune dei vini da pasto. Iniettando questa soluzione si ebbero soltanto quattro casi di assenza di narcosi. Questi risultati però non sono paragonabili, inquantochè, mentre due rane erano del peso medio di 15 a 18 gr., le altre due pesavano, rispettivamente, ben 30 e 38 gr. Non si riesce a spiegare l'assenza della narcosi in questo caso, specialmente nelle rane di medio peso, per le quali, in condizioni analoghe, si è avuta costantemente la narcosi. Viceversa, in altri quattro casi, si osservò la morte, spiegabile, ad un tempo, con la ricchezza alcoolica della soluzione iniettata e con il piccolo peso delle rane sottoposte all'esperimento.

In tutte le altre prove si verificò sempre la narcosi, di durata peraltro variabilissima e non sempre in relazione col peso delle rane. Con le soluzioni che oscillano da 14 a 16°, notiamo nuovamente parecchie assenze di narcosi e due casi di morte. Tutte le altre rane subirono un periodo narcotico più o meno lungo. Le assenze della narcosi si osservarono anche con iniezioni di mezzo cc. di soluzione al 30 %. Invece iniettando un cc. di questa soluzione o mezzo cc. di soluzione al 40 %, si verificò sempre la narcosi e qualche volta anche la morte delle rane.

Finalmente si è osservato avvenire costantemente la morte, usando soluzioni al 50 % anche in rane grosse, così che si può stabilire come, mentre le soluzioni al 4 % non producono alcun sintomo narcotico apprezzabile, e quindi devono ritenersi innocue, quelle al 50 % rappresentano invece la dose minima mortale delle rane.

Consultando poi i risultati delle esperienze ordinati secondo la durata della narcosi, si rileva che l'alcool etilico nelle rane può non produrre alcun

periodo di narcosi o produrne uno più o meno lungo, o dare anche la morte dell'individuo.

Per periodo narcotico venne considerato quello stato di rilasciamento muscolare che sussegue, spesso, a fenomeni di eccitazione o si presenta subito con assenza di questi ultimi. La durata della narcosi venne misurata dal tempo trascorso perchè la rana, messa sul dorso, ritornasse in grado di poter riprendere la sua posizione normale. Era quindi compito speciale quello di precisare il momento in cui la rana entrava in narcosi e di ciò ci si accorgeva mettendola, a brevi intervalli, sul dorso, finchè rimaneva in tale posizione

Il periodo narcotico veniva, come abbiamo detto, limitato dalla ripresa della posizione normale. Spesso, peraltro, dopo questo periodo di narcosi, le rane rimesse di nuovo sul dorso, vi possono rimanere, sempre, però, per un tempo molto più breve del primo. Tuttavia noi non abbiamo tenuto conto di questo secondo periodo di narcosi.

Ritornando all'esame dei risultati conseguiti, osserviamo come il periodo di narcosi più lungo che si è ottenuto, è quello di 70 minuti. Con molta probabilità l'azione narcotica non scompare a misura che avviene la eliminazione dell'alcool, ma, piuttosto, è da ritenersi sia in relazione agli effetti esercitati dall'alcool sui centri nervosi. Di modo che l'assenza della narcosi starebbe in rapporto con la dose non sufficiente a impressionare questi ultimi. Lo stato narcotico indica, forse, che i centri sono stati funzionalmente lesi, ma sono, tuttavia, capaci di riprendere la loro funzione, che, invece, resterebbe completamente annullata con le dosi ripetute o con le dosi molto forti.

Sulla durata del periodo narcotico nulla si può dedurre di preciso. Esso, certamente, è in relazione con la dose e con il peso dell'animale, ma questo rapporto non è esattamente determinato e molto spesso è in contraddizione. Probabilmente influiscono sullo stato di narcosi altri fattori, che, con i mezzi di indagine che si possiedono, non si poterono stabilire. Se poi esaminiamo le esperienze nelle quali mancò la narcosi, ad eccezione del fatto già notato, che con le soluzioni del 4 %, anche nelle rane più piccole, non si ottengono i fenomeni derivanti dall'azione alcoolica, nulla di più è possibile dedurre, inquantochè gli altri casi rappresenterebbero, se mai, eccezioni alla regola generale di osservare lo stato narcotico per azione dell'alcool.

I risultati infine ordinati secondo il peso delle rane meglio chiariscono come, a peso uguale, le rane, anche con le medesime dosi di alcool etilico, non danno periodo di narcosi della medesima durata. Con ciò non si intende di escludere qualsiasi influenza del peso, limitandoci a dire, soltanto, che, con i mezzi a disposizione, non si può spiegare se e specialmente quanta influenza eserciti il peso delle rane, rispetto all'azione fisiologica dell'alcool etilico. Così nessuna differenza è stata accertata nei fenomeni susseguenti



alla iniezione del vino, in confronto di quelli prodotti dalla iniezione dell'alcool contenuto nel vino stesso, separatovi a mezzo della distillazione ed opportunamente diluito.

. Rane anche di ugual peso, hanno presentato narcosi differente, ora di durata maggiore, ora di durata minore, tanto se iniettate col vino, quanto se iniettate con l'alcool estratto dal medesimo vino.

A conferma di questi risultati, citiamo le esperienze eseguite con l'estratto secco del vino.

Evaporando a bagno maria 100 cc. di vino, sciogliendo il residuo in 100 cc. di acqua, questo liquido filtrato e iniettato nelle rane, non solo non si è dimostrato in alcun modo velenoso, ma non produsse nessun sintomo patologico in esse, anche se iniettato in dose maggiore di 1 cc. Di modo che si può senza dubbio ritenere, che tanto vale iniettare una determinata soluzione alcoolica, quanto un vino della medesima gradazione alcoolica.

Stabilito questo fatto, è da ritenere possibile che esso permetta di usufruire del metodo sperimentale seguito, per potere, a mezzo di questi organismi viventi, determinare il grado di alcoolicità dei vini da pasto. Ammettendo, infatti, che l'alcoolicità di questi oscilli dagli 8 ai 12 gradi di alcool, basandosi sul criterio che le soluzioni al 4 % mai dànno narcosi, possiamo, con opportune diluizioni di un vino, calcolare, dall'assenza della narcosi, sempre in modo approssimativo, l'alcoolicità di esso. Diluendo, infatti, un campione di vino a metà, e iniettandone 1 cc. ad una rana anche di peso bassissimo, se essa non presenterà fenomeni di narcosi potremo affermare che quel vino avrà un'alcoolicità di 8° o di meno di 8°. Se, invece, la narcosi si presenterà, potremo ritenere che il vino avrà una alcoolicità maggiore di 8°. In questo ultimo caso, per potere meglio stabilire con approssimazione l'alcoolicità del vino, lo diluiremo al terzo e se questo vino iniettato non darà narcosi, allora potremo ritenere che l'alcoolicità di quel vino non supererà i 12°. Se, invece, la narcosi si presenterà, vorrà dire che saremo in presenza di un vino il cui grado alcoolico supererà i 12°. Diluendo ancora il vino al  $2\frac{1}{4}$ ,  $2\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{3}{4}$ , si riuscirà a stabilire se esso ha un'alcoolicità compresa tra gli 8 e i 9°, tra i 9 e i 10°, tra i 10 e gli 11° e tra gli 11 e i 12°. Con ciò non si intende affatto di proporre che questo metodo venga consigliato in sostituzione di quelli chimici e fisici, già da tutti accettati nella pratica perchè facili ed esatti, per determinare la alcoolicità dei vini. Ma abbiamo ritenuto di parlarne, soltanto per dare ancora una prova del fatto che l'organismo animale, spesso, può venire utilizzato come reattivo.

Con l'accennato metodo si potrebbero anche stabilire i diversi periodi del decorso della vinificazione.

Su questo argomento si sono anzi eseguite delle esperienze che qui non si riportano, avendo intenzione di rinnovarle, in modo più completo, alla

prossima vendemmia. Forse allora si potranno risolvere anche altre questioni, riguardanti l'estratto secco ed il diverso effetto dei vini, a seconda della loro età. Si potrà, inoltre, sperimentare meglio l'effetto dei mosti, in piccola misura già provati e di speciali bevande alcooliche, come il Marsala, i Vermouth, la Birra, ecc.

A conferma dei risultati ottenuti con l'alcool etilico, poichè nei vari liquidi alcoolici sono contenuti anche altri alcoli in proporzioni variabili, abbiamo creduto conveniente di estendere le ricerche con alcuni di essi, studiando i primi sintomi di avvelenamento, cioè il periodo narcotico, come abbiamo fatto con l'alcool etilico.

La serie degli alcoli monovalenti che abbiamo sperimentata, comprende l'alcool metilico ( $\text{CH}^3\text{OH}$ ), il propilico ( $\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$ ), l'isobutilico ( $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ ), l'isoamilico e l'amilico ( $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$ ). Questi alcoli, ad eccezione dell'alcool metilico, si ottengono tutti per fermentazione. Essi, per quanto riguarda la loro azione tossica, sono stati studiati dal Rabuteau, dal Dujardin-Beaumetz e da molti altri.

In generale tutti sono d'accordo nell'ammettere che l'azione tossica di questi alcoli aumenta, per quanto più sono ricchi di carbonio e di idrogeno. Alla medesima conclusione hanno condotto le attuali prove, studiando, cioè, la dose minima con la quale si manifesta la narcosi nelle rane.

In primo luogo diremo come questa narcosi si ottiene con tutti gli alcoli che abbiamo passati in rassegna, e non dimostra differenze notevoli nei sintomi. Un'eccezione alla regola sovra enunciata si notò nello studio dell'alcool metilico, il quale, pure essendo meno ricco di carbonio dell'alcool etilico, tuttavia dimostra di essere più velenoso.

Infatti abbiamo visto che l'alcool etilico in soluzione al 4 % e nella dose di 1 cc., non produce nelle rane alcun fenomeno di narcosi. Invece per ottenere la medesima assenza di fenomeni con l'alcool metilico, bisogna usare soluzioni più diluite, cioè quelle del 3 %.

Tutti gli altri alcoli, nella loro azione narcotica, presentano una gradazione bene accertata. Così l'alcool propilico è più velenoso dell'etilico, dando l'assenza di narcosi tra l'1 ed il 2 %. L'alcool isobutilico al 2 % è narcotico, mentre non lo è all'1 %. L'alcool isoamilico non dà azione narcotica con una soluzione del 0,25 %, mentre la dà con soluzione del 0,50 % e, finalmente, l'alcool amilico, insolubile, il quale si è dimostrato più velenoso di tutti, non produce azione narcotica quando, sotto la cute se ne lascia cadere un'unica goccia da un ago della siringa di Pravaz, da noi adoperata, la cui quantità è stata calcolata a gr. 0,0071, dato e non concesso che un cc. di questo alcool pesi un grammo come l'acqua. Quando le gocce invece di una siano tre, cioè, in peso, gr. 0,0213, si presenta sempre il periodo narcotico. Nelle nostre esperienze soltanto una rana grossa, che pesava 36 grammi, resistette all'azione della dose sovra accennata.



Non si è per tutti gli alcoli studiata la dose minima mortale, che non presentava un grande interesse, limitando le ricerche agli alcoli amilici, dei quali si è dimostrato che basta una piccolissima quantità per produrre la morte delle rane. Infatti con l'alcool isoamilico si ha la morte, sempre, con le soluzioni al 2 % e con l'alcool amilico si ottiene con dose ancora minore, cioè con gr. 0,05. Abbiamo detto che questi alcoli, ad eccezione del metilico, si ottengono nella fermentazione. Infatti l'alcool propilico si prepara per distillazione frazionata dagli altri alcoli contenuti nelle acquaviti di vinaccie. L'alcool butilico, scoperto dal Würtz nel 1852 nell'olio di barbabietola, si ottiene anch'esso per distillazione frazionata. L'alcool amilico si trova pure abbondantemente nell'acquavite di patate, di barbabietole e di vinaccie e, a differenza degli altri, è completamente insolubile nell'acqua.

Tutti questi alcoli sono capaci di dare alcoolismo acuto e alcoolismo cronico e, come si è detto, la loro azione tossica aumenta col crescere degli atomi di carbonio e di idrogeno contenuti nella loro molecola.

La medesima legge possiamo ora sostenere riguardo ai fenomeni di narcosi, per il presentarsi dei quali occorrono sempre dosi più piccole, a misura che si procede nella serie degli alcoli. Non possiamo però trascurare di far presenti le osservazioni del Chirone, alla legge del Dujardin-Beaumetz. Il Chirone <sup>(1)</sup> nota che nella serie degli alcoli ottenuti per fermentazione, bisogna anche considerare che l'effetto locale di queste sostanze diminuisce, a misura che ci eleviamo nella serie.

L'azione locale è dovuta al fatto che questi alcoli, al contatto dei tessuti, li disidratano, mentre ne coagulano l'albumina. E poichè l'alcool etilico ha grandissima avidità per l'acqua, mentre l'alcool amilico vi è insolubile, ne viene di conseguenza che l'azione coagulante sull'albumina è massima nel primo e nulla nel secondo; e siccome l'azione locale si oppone all'assorbimento del farmaco, si può anche da questo lato spiegare la differenza nella quantità che occorre usare per ottenere la narcosi.

L'azione degli alcoli deve, pertanto, dipendere anche dalle proprietà fisico-chimiche di essi e non soltanto della loro composizione elementare. Contro, infatti, alla legge di Dujardin-Beaumetz stanno gli studi sull'azione degli altri alcoli mono-atomici, tra cui il metilico, l'enantilico, il caprilico ed il cetilico, i quali non seguono la legge riscontrata per gli alcoli prodotti da fermentazioni. Infatti si è riscontrato che l'azione di questi alcoli dipende, principalmente, dalla loro maggiore o minore solubilità. Però anche questa legge soffre delle eccezioni, poichè l'alcool cetilico, pure essendo completamente insolubile, è inattivo, mentre ciò non succede per l'alcool amilico il quale è velenosissimo, mentre è ugualmente del tutto insolubile.

<sup>(1)</sup> Manuale di materia medica e terapeutica. Napoli, Casa Editrice cav. dott. N. Pasquale.

Entra dunque in azione, con tutta probabilità, un altro fattore, che riguarda l'assorbibilità del farmaco e, forse, anche le modificazioni strutturali che la serie alcoolica va subendo nei termini più alti.

Il etilico, infatti, è un alcool che si ottiene dallo spermaceti e quindi si avvicina più, anche per la sua azione fisiologica, ai grassi, anzichè agli alcoli.

\* \* \*

Dal complesso delle esperienze risulta chiaramente, anzitutto, come per le rane, al pari che nei mammiferi e nell'uomo, esiste una dose alcoolica la quale si limita a causare dei fenomeni di narcosi, producendo, cioè, uno stato completo di rilasciamento muscolare, dal quale l'animale ritorna *ad integrum*, mostrando, dopo, di non aver risentito disturbi permanenti.

Esistono pure delle dosi, inferiori a quelle che determinano la narcosi, le quali non producono sulle rane alcun fenomeno.

Uno studio altrettanto accurato e minuto potrebbe, forse, mettere in grado di vedere se queste minime dosi, pur non manifestando influenza sullo stato del sistema nervoso, abbiano, o, comunque, spieghino azione sul cuore e sugli altri organi.

Sarebbe pure interessante provare se tali dosi minime, continuate per moltissimo tempo, riescano a causare un vero e proprio avvelenamento, od almeno un deterioramento permanente nell'organismo.

Non bisogna però dimenticare che nel vino si riscontrano spesso delle piccole quantità di altri alcoli, i quali sono più tossici e quindi concorrono indubbiamente a rinforzare, per così dire, l'azione dell'alcol etilico.

Rammento, infine, come l'assenza dei fenomeni di narcosi, possa, fino da ora, dare un'idea abbastanza approssimativa dell'alcoolicità di un vino iniettato nelle rane.

Provando in seguito un maggior numero di soluzioni alcooliche sempre più diluite, si potrà, certamente, riuscire a determinare, entro limiti ancora molto più ristretti, l'alcoolicità di un vino o di una qualsiasi altra soluzione alcoolica. E con lo stesso metodo si riuscirà, anche, a stabilire i diversi periodi del decorso della vinificazione.

Di queste prove biologiche e delle altre numerose questioni che vengono additate dai risultati delle esperienze eseguite, spero di potere occuparmi quanto prima.

Questi studi e queste esperienze potrebbero, infatti, riuscire anche di notevole utilità per la pratica, recando un contributo per risolvere la eterna questione, acuitizzatasi in questi ultimi tempi per l'aumento della produzione, relativa agli effetti, sull'organismo umano, dell'uso moderato delle bevande alcooliche ed in special modo del vino.



Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* <sup>(1)</sup>.  
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

III. — NITRITO NEUTRO DI PIOMBO <sup>(2)</sup>.

3. *Determinazione della concentrazione degli ioni  $Pb^{++}$  nelle soluzioni di  $Pb(NO_3)_2$* . — Nella speranza di avere qualche indizio sul modo in cui è dissociato il nitrito di piombo nelle sue soluzioni acquose, si eseguirono alcune misure della forza elettromotrice di elementi a concentrazione, costituiti di due elettrodi di piombo immersi, l'uno in una soluzione d'un sale di piombo a concentrazione nota di ioni  $Pb^{++}$ , l'altro in una soluzione di nitrito di piombo, della quale si conosceva soltanto la concentrazione complessiva del piombo. È ben noto come dal valore della forza elettromotrice di una pila di questo genere si possa, secondo la teoria del Nernst, calcolare la concentrazione degli ioni  $Pb^{++}$  nella soluzione del nitrito. Con questo metodo erano già state determinate le concentrazioni degli ioni  $Pb^{++}$  nelle soluzioni di varî sali di piombo da Abegg e Labendzinski <sup>(3)</sup>. Per il calcolo delle concentrazioni dell'ione  $Pb^{++}$  nelle soluzioni del nitrito si usarono appunto i valori relativi trovati dai citati autori. Secondo questi ultimi fu ammessa per unità di concentrazione quella degli ioni di piombo nella soluzione 0,01 n. di  $Pb(NO_3)_2$ .

Anche le concentrazioni calcolate dalle seguenti esperienze si riferiscono quindi alla stessa unità di misura. Gli elettrodi usati erano fili di piombo ricoperti galvanicamente, per elettrolisi di una soluzione di  $Pb(NO_3)_2$  e  $NaNO_3$  secondo Glaser <sup>(4)</sup>.

I diversi elettrodi immersi nella stessa soluzione di  $Pb(NO_3)_2$  presentavano tutti lo stesso potenziale e cioè le variazioni non superavano  $1/2$  millivolt.

Le determinazioni della forza elettromotrice si fecero secondo il solito metodo di compensazione di Poggendorf e come strumento a zero serviva un elettrometro capillare di Ostwald. La pila campione era un elemento Clark, tarato della Reichsanstalt di Berlino. Nelle seguenti determinazioni si cercò di eliminare dal calcolo le forze elettromotrici che si manifestano a contatto dei liquidi, poichè nelle pile studiate il calcolo matematico di queste cadute di potenziale sarebbe stato impossibile. Trattandosi di pile a concentrazione

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

<sup>(2)</sup> Vedi questi Rendiconti; vol. XII, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem. 1908, pag. 824.

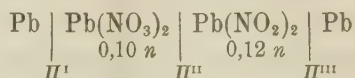
<sup>(3)</sup> Labendzinski, Disert. Breslau, 1904; Abegg, Zft. f. Elektroch, 10, p. 77 (1904).

<sup>(4)</sup> Zft. f. Elektroch, 7°, 1900-1901, pag. 365.

aventi una debole forza elettromotrice, si preferì evitare la misura diretta e si determinarono invece le *f. e.* delle pile  $\text{Pb} \mid \text{sol. di Pb}^{++} \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg}$  che avevano un valore più elevato e potevano essere misurate con maggiore esattezza. Per le seguenti combinazioni a 21° si trovarono i valori  $\varepsilon$  delle relative *f. e.*:

- 1)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n. \mid \text{NaNO}_3 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_1 = 0,4546 \text{ Volt}$
- 2)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{NaNO}_3 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_2 = 0,4681 \text{ Volt}$
- 3)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_3 = 0,4556 \text{ Volt}$
- 4)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_4 = 0,4691 \text{ Volt}$
- 5)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_5 = 0,4543 \text{ Volt}$
- 6)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl} \mid \text{Hg} \quad \varepsilon_6 = 0,4680 \text{ Volt}$

È facile vedere che le differenze  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,0135$   $\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 0,0135$   $\varepsilon_6 - \varepsilon_5 = 0,0137$  rappresentano la *F. E.* della pila a concentrazione



che risulta a sua volta dalle tre cadute di potenziale  $\text{II}^I \text{ II}^{II} \text{ II}^{III}$ , dove  $\text{II}^I$  è la caduta di potenziale catodica e  $\text{II}^{III}$  l'anodica. Se ora si considera che  $\varepsilon_5 = \varepsilon_3 - 0,0013$   $\varepsilon_4 = \varepsilon_6 + 0,0011$ , e se si tien conto di tutte le singole cadute di potenziale  $\pi$  da cui risultano le *F. E.*  $\varepsilon$  di queste pile 3, 4, 5 e 6, e si sostituiscono questi valori al posto di  $\varepsilon_5$ ,  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_4$  ed  $\varepsilon_6$  nelle due precedenti eguaglianze si deduce che  $\pi_1 - \pi_2 = \pi_3 + 0,0013 \text{ Volt}$  e  $\pi_1 + \pi_2 = \pi_3 + 0,0011 \text{ Volt}$ , dove  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  e  $\pi_3$  sono rispettivamente le cadute di potenziale:  $\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl}$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n$  e  $\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl } n/1, \text{HgCl}$ .

E quindi si vede che  $\pi_2 = \pi^{II}$  ha un valore che non supera gli errori sperimentali e che perciò si può ritenere trascurabile. Si è quindi autorizzati ad ammettere che il valore 0,0135 della pila a concentrazione non dipende che da  $\text{II}_I$  e  $\text{II}_{III}$ , essendo  $\text{II}_{II}$  trascurabile.

Ma per una pila a concentrazione, nella quale si può trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi vale la formola di Nernst:

$$E = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

dove  $E$  è la forza elettromotrice della pila,  $R$  la costante dei gas,  $T$  la temperatura assoluta,  $F$  l'equivalente elettrochimico della corrente, ossia 96540 coulomb,  $n$  la valenza dell'ione considerato (quì del  $\text{Pb}^{++}$  e quindi  $n = 2$ ),  $c_1$  è la concentrazione ionica della soluzione più concentrata e  $c_2$  quella della più diluita. Ora, poichè nelle combinazioni surriferite il piombo è anodo e poichè la forza elettromotrice più elevata è quella della pila con nitrito di

piombo, vuol dire che questa soluzione contiene meno ioni  $\text{Pb}^{++}$ , a parità di volume, ed essendo stato trovato da Abegg e Labendzinski che la concentrazione degli ioni  $\text{Pb}^{++}$  nella soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,10 *n* è 8 si ha:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,0135 = \frac{0,0002.294}{2} \log \frac{8}{x} = 0,0294 \log \frac{8}{x}$$

da cui  $x = 4,42$ . Per ottenere un valore direttamente confrontabile con quelli di Labendzinski si preparò anche una soluzione esattamente 0,10 *n* di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  e si misurò la combinazione:  $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  0,10 *n* |  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,10 *n* |  $\text{KCl}$   $n/1$  |  $\text{HgCl} | \text{Hg}$ .

A 21° la f. e. di questa pila era  $\varepsilon' = 0,4701$  volt. La pila corrispondente con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,10 *n* al posto di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  0,10 *n* aveva lo stesso valore trovato precedentemente  $\varepsilon'' = 0,4556$ .

Quindi per la pila  $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  0,10 *n* |  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,10 *n* |  $\text{Pb}$  si deduce la forza elettromotrice  $\varepsilon' - \varepsilon'' = 0,4701 - 0,4556 = 0,0145$ . E, potendosi trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi, si ha:

$$0,0145 = \frac{0,0002.294}{2} \cdot \log \frac{8}{x}$$

da cui  $x = 4,08$ . Un valore che si accorda sufficientemente con quello trovato per la soluzione 0,12 *n*.

Da questi dati risulta quindi che nella soluzione di nitrito di piombo 0,10 *n*. la concentrazione degli ioni  $\text{Pb}^{++}$  è minore che quella del nitrato e quasi eguale a quella del cloruro, a parità di concentrazione complessiva. In fatti Labendzinski aveva trovato per le soluzioni 0,10 *n* di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  e  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  i seguenti valori delle rispettive concentrazioni degli ioni  $\text{Pb}^{++}$ : 8, 4 e 3.

La ragione per cui la conducibilità delle soluzioni di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  è più bassa di quella delle soluzioni di  $\text{PbCl}_2$  non si deve quindi ricercare nel grado minore di dissociazione (<sup>1</sup>). Il fenomeno dipende probabilmente dalla diversa mobilità degli ioni complessi, la cui presenza sembra confermata dalle presenti determinazioni. La concentrazione degli ioni  $\text{Pb}^{++}$  nelle soluzioni 0,10 *n* di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  e  $\text{PbCl}_2$  fa ritenere anche probabile che la complessità del nitrito non sia più forte di quella del cloruro, ciò che starebbe d'accordo con le già citate deduzioni di Abegg e Pick intorno alla elettro-affinità di  $\text{NO}_2'$  (<sup>1</sup>), contrariamente a quanto si avrebbe potuto supporre dalla conducibilità.

4. *Scomposizione delle soluzioni di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ .* — La poca stabilità delle soluzioni di questo sale fu osservata da quanti ebbero occasione di prepararle e di studiarle.

(<sup>1</sup>) Vedi questi Rendiconti, vol. XII, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem. 1908, pag. 833-834.



A proposito della preparazione del nitrito di piombo si ebbe pure occasione di rilevare che le soluzioni concentrandosi, anche a temperatura ordinaria sull'acido solforico, sviluppano vapori nitrosi. Anche le soluzioni diluite (0,06 — 0,1 *n*) mandano odore di vapori nitrosi. indizio sicuro di scomposizione. Studiando la conducibilità di una soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$   $\frac{1}{17,45}$  *n* a 25° si osservò che la conducibilità equivalente  $\mathcal{A}$  variava lentamente col tempo:

|                                  |   |       |       |       |       |
|----------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| Giorni trascorsi dalla           | { | 1     | 3     | 5     | 13    |
| preparazione . . . :             | { |       |       |       |       |
| $\mathcal{A}_{17,456}$ . . . . . |   | 58,93 | 59,13 | 59,21 | 59,92 |

La seconda misura fu eseguita quando la soluzione era restata 5 ore a contatto degli elettrodi di platino-platinato nella cellula per la conducibilità.

A maggiori diluizioni le variazioni di conducibilità erano ancora meno sensibili; si trovò per es.  $\mathcal{A} = 131,7$  per  $v = 1117$  tanto dopo uno che dopo tre giorni.

Da queste misure risulterebbe che la scomposizione avviene lentamente. Va anche notato che la soluzione studiata fu sempre a contatto dell'aria e che quindi alla scomposizione spontanea del sale si aggiungeva l'azione ossidante dell'aria. L'aumento della conducibilità sarebbe dovuto non solo all'idrolisi, ma anche alla trasformazione del nitrito in nitrato, alla quale, come si vedrà in seguito, contribuisce l'ossigeno dell'aria — che con l'NO, che si forma, dà NO<sub>2</sub> e quindi con l'acqua HNO<sub>3</sub> ed NO. La stessa soluzione analizzata dopo esser stata tenuta 4 mesi in una bottiglia chiusa a 15-25° conteneva 0,0444 gr. NO<sub>2</sub>' in 20 cm<sup>3</sup>. mentre subito dopo la preparazione ne conteneva gr. 0,0558 nello stesso volume. La scomposizione ha quindi luogo con sparizione di ioni NO<sub>2</sub>'.

Gli studî sulla scomposizione dei nitriti, eseguiti da Montemartini <sup>(1)</sup>, Veley <sup>(2)</sup>, Ssaposchnikoff <sup>(3)</sup>, ed Abegg e Pick <sup>(4)</sup> ecc. hanno permesso di tracciare uno schema generale del modo di scomposizione dei nitriti e di prevedere la stabilità di ciascuno di essi. La causa determinante la scomposizione di questi sali è la tendenza dell'ione NO<sub>2</sub>' a trasformarsi secondo l'equazione  $2\text{NO}_2' \longrightarrow \text{NO}_3' + \text{NO} + \ominus$ , dando luogo cioè a due prodotti dell'azoto, uno di forma superiore d'ossidazione (NO<sub>3</sub>') e l'altro di forma inferiore (NO), mentre si mette in libertà una carica negativa. Quest'ultima, quando siano presenti ioni di metalli poco elettroaffini, come l'argento, ne neutralizza la carica positiva e deposita l'elemento allo stato metallico:  $\text{Ag} + \ominus = \text{Ag}$ , ciò che si osserva appunto nelle soluzioni di AgNO<sub>2</sub> Pick.

<sup>(1)</sup> Atti R. Acc. Lincei (4), 6, 263 (1890).

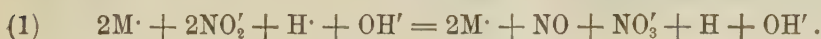
<sup>(2)</sup> Chem. News, 66, 175-189 (1892).

<sup>(3)</sup> Journ. russ. chem. Gesell. 32, 375 (1900), 33, 506 (1901).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. Anorg. Ch. 51, 1 (1906). Pick, Diss. Breslau (1906),

L'energia libera della reazione  $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}'_3 + \ominus$  fu calcolata da Pick e risultò che la forza elettromotrice  $\varepsilon_h$  corrispondente è  $0,43 - \text{RTln} \frac{(\text{NO}'_2)^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$  Volt. Ciò significa che, per concentrazioni = 1 delle specie chimiche reagenti, la tendenza a prodursi della reazione  $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO}'_3 + \text{NO} + \ominus$ , con cui vien messa in libertà la carica negativa, è di 0,43 Volt meno forte che quella dell'ione  $\text{H}'$ , a trattenere la sua carica positiva, quando la sua concentrazione equivalente è pure = 1. In queste condizioni quindi l'ione  $\text{H}'$ , non può venire scaricato a spese della energia messa in libertà da detta reazione.

Ma poichè la concentrazione dell'ossido d'azoto nelle soluzioni del nitrito è molto bassa il termine  $\text{RTln} \frac{[\text{NO}'_2]^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$  può assumere un valore superiore a 0,43 e quindi non è esclusa la possibilità che gli ioni idrogeno, che si trovano sempre anche nelle soluzioni dei nitriti neutri, vengano scaricati. Questa possibilità non fu però ancora confermata dall'osservazione di sviluppo dello idrogeno, che dovrebbe accompagnare la scomposizione:



Generalmente ha luogo invece la reazione:



Ci sembrò non senza interesse vedere a quale di questi due schemi corrisponde la scomposizione delle soluzioni di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ .

Lo sviluppo di NO da soluzioni contenenti nitrito neutro di piombo era stato osservato già da Berzelius, scaldando soluzioni di nitrato e nitrito e raccogliendo il gas sviluppato, di cui riconobbe le proprietà (<sup>1</sup>). Alcune nostre esperienze preliminari dimostrarono pure qualitativamente lo sviluppo di NO, che con l'aria diventava bruno. Per stabilire quale fosse il meccanismo della reazione era necessario eseguire la scomposizione fuori del contatto dell'aria, determinare il nitrito trasformato e l'ossido d'azoto sviluppato e vedere se il gas raccolto conteneva idrogeno. A tale scopo, dopo varie prove, si trovò conveniente scaldare la soluzione (50 cm<sup>3</sup>) in un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> che portava un tubo *a* saldato lateralmente, il quale toccava quasi il fondo. Il collo del palloncino portava un tubo lungo circa 40 cm., il quale era circondato da un refrigerante e terminava con un capillare, che comunicava con quello di un nitrometro di Lunge pieno di mercurio. Dal tubo *a* si introducevano i 50 cm<sup>3</sup> di soluzione e quindi dallo stesso tubo si faceva entrare azoto puro (preparato da  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ed  $\text{NaNO}_2$  e purificato dagli ossidi di azoto e dall'ossigeno), in modo da spostare tutta l'aria contenuta sopra la soluzione. Chiuso il tubo laterale *a* e ridotta la pressione dell'azoto

(<sup>1</sup>) Ann. de Chimie, tomo 83, pag. 5 (1812).

(per evitare di avere poi un volume troppo forte di gas) si faceva bollire il liquido mantenendo la pressione poco inferiore alla atmosferica. Quando lo sviluppo di gas era cessato, od era diventato molto lento, si allontanava la lampada e dal tubo *a* si lasciava entrare tanta acqua distillata fino a spostare tutto il gas contenuto nel pallone e nel tubo soprastante fino al robinetto del nitrometro. Il miscuglio gassoso veniva misurato ed analizzato. L'NO si assorbiva con soluzione alcalina di solfito sodico (secondo Divers), e poichè l'assorbimento era molto lento, non si cessava l'operazione, finchè il volume di gas non fosse rimasto costante dupo 12 ore di contatto con la soluzione. Il residuo gassoso veniva poscia mescolato ad ossigeno e fatto passare diverse volte nel capillare di Drehschmidt per vedere se diminuiva di volume, ciò che sarebbe stato indizio di presenza di idrogeno, ed avrebbe anche permesso di determinarne la quantità. D'altra parte ri raccoglieva tutto il liquido che era stato bollito e diluito con acqua e vi si determinava l'NO<sub>2</sub>' col solito metodo. Un'analisi preliminare della soluzione usata stabiliva quanto NO<sub>2</sub>' era contenuto nella soluzione primitiva e quindi si sapeva quanto NO<sub>2</sub>' era sparito nella scomposizione.

#### 1ª Determinazione.

I 50 cm<sup>3</sup> di soluzione contenevano prima della scompos. gr. 0,2697 di NO<sub>2</sub>'  
 " " " dopo la " " 0,2533  
 Erano quindi spariti gr. 0,0164 di NO<sub>2</sub>'.

Volume totale del gas raccolto (N<sub>2</sub> + gas sviluppato) = cm<sup>3</sup> 44,2 a 13,5° e 744 mm. di pressione B (B — *h* = 733 mm. Hg), ossia 40,62 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 mm. a secco.

Dopo assorbimento con solfito il volume era di cm<sup>3</sup> 38,6 a 13,8° e 748 mm. B (B — *h* = 739 mm. Hg), ossia 35,70 cm<sup>3</sup> a 0° e 760.

Mescolato il gas con 8,8 cm<sup>3</sup> di O<sub>2</sub> aveva un volume di 47,4 cm<sup>3</sup> e 14,2° B = 749,3, B — *h* = 739. Dopo essere passato tre volte nel capillare di Drehschmidt rovente il volume era 47,1 cm<sup>3</sup> a 14° ed alla stessa pressione, ossia non era praticamente cambiato di volume. Il volume di NO sviluppato era 40,62 — 35,7 = 4,92 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 a secco, corrispondente a gr. 0,0066 di NO ed a gr. 0,0101 di NO<sub>2</sub>'. Dalla titolazione risultavano spariti gr. 0,0164 di NO<sub>2</sub>' dei quali dalla equazione (2) pag. 177, <sup>2</sup>/<sub>3</sub> ossia gr. 0,0109 dovevano svilupparsi come NO, mentre secondo la (1) avrebbe dovuto svilupparsi <sup>1</sup>/<sub>2</sub> come NO, ossia gr. 0,0082.

#### 2ª Determinazione.

50 cm<sup>3</sup> di soluzione contenevano prima dell'esperienza gr. 0,2697 NO<sub>2</sub>'  
 " " " dopo " " 0,2435

NO<sub>2</sub>' sparito nella scomposizione . . . . . gr. 0,0262

Volume del gas raccolto = cm<sup>3</sup> 53,65 (*t* = 14,2°, B = 744, B — *h* = 732) = 49,10 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 mm. di pressione e secco.



Di questo gas fu analizzata una parte aliquota e cioè

$\text{cm}^3$  49,5 ( $t = 14,3^\circ$ ,  $B = 744$ ,  $B - h = 732$ ) = 45,30  $\text{cm}^3$  a  $0^\circ$  e 760.

Dopo assorbimento con solfito di sodio il gas misurava  $\text{cm}^3$  40,40 ( $t = 13,6^\circ$ ,  $B = 742,7$ ,  $B - h = 731$ ) = 37,01  $\text{cm}^3$  a  $0^\circ$  e 760.

Dopo aggiunta di ossigeno il volume del gas era 50,35  $\text{cm}^3$  ( $t = 14,6^\circ$ ,  $B = 736,3$ ) = 45,60 a  $0^\circ$  e 760, dopo passato 6 volte nel capillare di Drehschmidt misurava 50,45  $\text{cm}^3$  a  $15^\circ$  ( $B = 736$ ) ossia 45,62 a  $0^\circ$  e 760. Si deve quindi escludere la presenza di idrogeno. D'altra parte si calcola facilmente che in tutto il volume di gas raccolto (ossia in 49,10  $\text{cm}^3$ ) erano 8,98  $\text{cm}^3$  di NO a  $0^\circ$  e 760 = gr. 0,0120 NO = gr. 0,0185  $\text{NO}_2'$ .

Dalla soluzione erano spariti gr. 0,0262 di  $\text{NO}_2'$  e dalla equazione (2) si calcola che di questi gr. 0,0175 (ossia  $\frac{2}{3}$ ) si sarebbero dovuti sviluppare come NO.

### 3ª Esperienza.

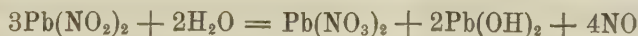
50  $\text{cm}^3$  di sol. scomposta conteneva prima dell'esperienza gr. 0,2697  $\text{NO}_2'$

" " " dopo l' " " 0,2339

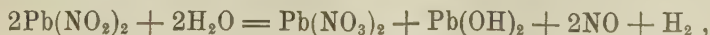
Spariti nella scomposizione . . . . . gr. 0,0358  $\text{NO}_2'$

Volume totale del gas raccolto =  $\text{cm}^3$  63,85 ( $t = 15^\circ$ ,  $B = 730$ ,  $B - h = 718$ ) =  $\text{cm}^3$  57,18 a  $0^\circ$  e 760. Parte aliquota analizzata =  $\text{cm}^3$  46,3 ( $t = 15^\circ$ ,  $B = 730$ ,  $B - h = 718$ ) =  $\text{cm}^3$  41,46 a  $0^\circ$  e 760. Dopo assorbimento con solfito  $\text{cm}^3$  36,40 ( $t = 14^\circ$ ,  $B = 744$ ,  $B - h = 732$ ) = 33,35 a  $0^\circ$  e 760. Nel volume analizzato  $\text{cm}^3$  8,11 NO a  $0^\circ$  e 760. Nel volume totale  $\text{cm}^3$  11,19 NO a  $0^\circ$  e 760 = gr. 0,01501 NO = gr. 0,02301  $\text{NO}_2'$ . Teoricamente secondo la (2) avrebbero dovuto svilupparsi gr. 0,0238  $\text{NO}_2'$  come NO.

Da tutti questi dati, considerando che delle cause d'errore erano inevitabili, sia per la presenza di qualche po' di ossigeno nel gas sopra la soluzione, sia per la perdita di NO portato via dall'azoto, che si faceva passare per eliminare l'aria dalla soluzione già parzialmente idrolizzata, sia nella titolazione, che si doveva fare sopra una parte aliquota della soluzione ecc., si può concludere con sicurezza che la scomposizione del nitrito di piombo avviene secondo la equazione:



e non secondo la



la quale ultima resta esclusa non solo dalla quantità di NO sviluppata, in rapporto al nitrito scomposto, ma anche dalla mancanza di  $\text{H}_2$  nei gas. Non

resta escluso però che possa aver luogo, in piccole proporzioni, qualche reazione secondaria, magari con sviluppo  $N_2O$ . Le soluzioni da noi studiate, dopo bollite, ancora calde, restavano limpide, ma a freddo lasciavano deporre delle scagliette cristalline a splendore madreperlaceo, che potevano essere tanto di  $Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$  come di  $Pb(NO_3 NO_2) Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ . La piccola quantità di sostanza ottenuta non ha permesso di poterne fare l'analisi.

Nella soluzione possono certamente trovarsi i sali citati oltre alle altre possibili combinazioni degli ioni  $Pb^{++}$ ,  $OH'$ ,  $NO'_2$  e  $NO'_3$ .

La soluzione diventa alcalina, dopo la scomposizione, ed è appunto l'aumentata concentrazione degli ioni  $OH'$ , che limita la scomposizione.

Dalle presenti esperienze non si può determinare la concentrazione dei componenti corrispondente all'equilibrio, ma pare che esso fosse raggiunto, nelle condizioni della 3<sup>a</sup> esperienza [cioè a circa  $100^\circ$  e per la conc. di  $NO$  corrispondente alla sua solubilità, alla sua pressione parziale ed a quella temperatura] quando il 13 % circa di  $NO'_2$  era trasformato in  $NO$  ed  $NO'_3$ . Notiamo finalmente che a contatto dell'aria la scomposizione di queste soluzioni deve prodursi in più forti proporzioni, poichè  $NO$  in gran parte viene ossidato ad  $NO_2$  quando è ancora disciolto e quindi trasformato in  $HNO_3$ , ciò che mantiene molto bassa la concentrazione degli  $OH'$  e  $NO$ , favorendo la scomposizione.

#### IV. — NITRITI DOPPI DI PIOMBO E POTASSIO.

È noto da lunghi anni che il nitrito di piombo entra facilmente in combinazione col nitrito di potassio.

Fischer <sup>(1)</sup> dalla soluzione di acetato di piombo, trattata con  $KNO_2$ , aveva isolato un sale doppio che ricristallizza in prismi monoclini aranciati, al quale secondo l'analisi di Hampe <sup>(2)</sup>, che lo ripreparò, spetta la formola  $4Pb(NO_2)_2 \cdot 6KNO_2 \cdot 3H_2O$ . Con eccesso di  $KNO_2$  dalla soluzione di acetato di piombo furono ottenuti da Lang <sup>(3)</sup> dei prismi rombici di colore arancio, ai quali egli attribuì la formola  $Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$ . Avendo dovuto preparare un nitrito doppio, come punto di partenza, per ottenere un nitrito basico che sarà descritto in seguito, ebbi occasione di fare alcune osservazioni sulla composizione di questi sali, e non sarà inopportuno farne qui un rapido cenno.

La preparazione si faceva mescolando la soluzione calda e concentrata di  $Pb(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$  con quella di  $KNO_2$ , in diverse proporzioni e lasciando poi cristallizzare il sale doppio dalla soluzione gialla filtrata.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. 74, 115, J. B. 1847-1848, pag. 384.

<sup>(2)</sup> Ann. Pharm. 125, 334, J. B. 1863, 161.

<sup>(3)</sup> Lang. Sv. Vetensk. Akad. Handling. 1860, J. B. 1862, 102.

Dalle acque madri, per concentrazione a bagno-maria, si depositano altre frazioni di sale doppio. Furono analizzate diverse porzioni del sale così ottenuto direttamente, ed altre del sale ricristallizzato in diverse maniere. I risultati analitici sono riferiti nella seguente tabella, ed a proposito notiamo che i pesi del  $\text{PbO}_2$ , ottenuti elettroliticamente, notati nella tabella non sono quelli trovati pesando il perossido scalato a  $160-180^\circ$ , che contiene ancora un po' d'acqua, ma corretti in base ai dati di Treadwell, e di Hollard e Bertiaux. Le percentuali di  $\text{NO}_2'$ , dedotte secondo il metodo già citato, erano le medie di diverse titolazioni tra loro concordanti. Il potassio fu determi-

| Sale<br>N° | gr. hanno dato gr. $\text{PbO}_2$ |        | = Pb % | e gr. KCl | = K %  | Pb : K = | in gr. sost. | erano gr. $\text{NO}_2'$ | $\text{NO}_2'$ % | Pb : $\text{NO}_2'$ |
|------------|-----------------------------------|--------|--------|-----------|--------|----------|--------------|--------------------------|------------------|---------------------|
| 1          | 0,3068                            | 0,1669 | 47,12  | —         | —      | —        | —            | —                        | —                | —                   |
|            | 0,3486                            | 0,1901 | 47,09  | 0,0863    | 12,99  | 1:1,46   | —            | —                        | —                | —                   |
| 2          | 0,3849                            | 0,2094 | 47,11  | —         | —      | —        | 0,4012       | 0,1463                   | 36,47            | 1:3,48              |
| 3          | 0,4249                            | 0,2352 | 47,96  | 0,1168    | 14,43? | 1:1,59   | 0,3762       | 0,1400                   | 37,22            | 1:3,49              |
| 4          | 0,3712                            | 0,2078 | 48,49  | 0,0907    | 13,71  | 1:1,49   | 0,3011       | 0,1113                   | 36,97            | 1:3,42              |
| 5          | 0,3426                            | 0,1919 | 48,52  | 0,0878    | 13,45  | 1:1,47   | 0,3290       | 0,1211                   | 36,80            | 1:3,41              |
| 6          | 0,4320                            | 0,2443 | 48,98  | 0,1097    | 13,33  | 1:1,44   | 0,3018       | 0,1088                   | 36,07            | 1:3,31              |
| 7          | 0,4350                            | 0,2259 | 44,98  | 0,1283    | 15,48  | 1:1,82   | 0,1525       | 0,0555                   | 36,36            | 1:3,63              |
|            | 0,4222                            | 0,2190 | 44,92  | 0,1261    | 15,56  | 1:1,83   | 0,1433       | 0,0518                   | 36,13            | 1:3,61              |

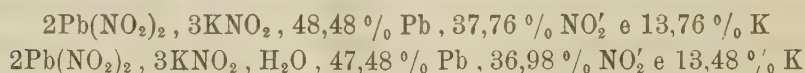
nato nelle soluzioni dalle quali era stato depositato elettroliticamente il piombo.

Il sale 1 si depositò dalla soluzione di 2 mol. di  $\text{KNO}_3$  e di 1 mol. di  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in gruppi di cristalli aghiformi intensamente colorati in giallo, e fu lavato con alcool diluito e con acqua leggermente acidificata con  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e poscia asciugato tra carta. Esso aveva quasi la stessa composizione del sale 2 ottenuto in condizioni molto diverse e cioè ricristallizzando un nitrito doppio in presenza di un eccesso di  $\text{KNO}_3$ . Era costituito di aghi piuttosto lunghi e sciogliendosi in acqua dava un piccolo residuo. Il sale 3 era stato ottenuto ricristallizzando parecchie volte dall'acqua il sale doppio depositato dalla soluzione di 1 mol. di acetato e due molecole di nitrito. In modo analogo era stato preparato il sale 4. Il n. 5 invece era stato ottenuto da una soluzione di diverse porzioni di sale doppio, trattata a freddo con alcool e riscaldata poi a  $40-50^\circ$  in modo da portare in soluzione il precipitato. Per raffreddamento si depositò il sale 5 in cristallini aghiformi. Il sale 6, costituito di cristalli prismatici gialli splendenti, era stato ricristallizzato in presenza di un eccesso di  $\text{KNO}_3$ . Dall'esame dei dati analitici risulta che nelle condizioni qui sperimentate tende sempre a formarsi il sale doppio contenente 2 mol. di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  per 3 mol. di  $\text{KNO}_3$ ,



ossia si trova lo stesso rapporto che nel sale di Hampe  $4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , per il quale si richiederebbero le percentuali 46,99 % Pb, 13,34 % K, 36,60 %  $\text{NO}'_2$  e 3,07 %  $\text{H}_2\text{O}$  con le quali si accordava abbastanza bene l'analisi di Hampe (46,87 % Pb, 13,42 % K, 17,35 %  $\text{NO}'_2$  legato al piombo). Nessuno dei sali qui ottenuti corrispondeva però esattamente a questa formola.

Le percentuali dei sali dall'1 al 6 sono comprese tra quelle calcolate dalla formola precedente e dalle:



È possibile che una causa della inconstanza della composizione sia dovuta alla facilità degli idrati di perdere l'acqua di cristallizzazione.

Inoltre dall'esame dei rapporti Pb : K e Pb :  $\text{NO}'_2$  risulterebbe che generalmente in questi sali cristallini è contenuto un eccesso di PbO, dovuto probabilmente alla scomposizione del  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , dal quale si sviluppa qualche po' di NO anche in presenza di  $\text{KNO}_2$  e dalla formazione di sali basici determinata anche dall'aggiunta di  $\text{KNO}_2$  parzialmente idrolizzato. Infatti, nella maggior parte dei casi, sciogliendo questi sali doppi si formava un leggero deposito di nitrito basico. Un'altra prova della possibilità di questa impurezza si ha pure nel fatto che in certe circostanze, trattando con  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  la soluzione di nitrito doppio si ottenne un prodotto cristallizzato in cui

$$\text{Pb} : \text{NO}'_2 = 3 : 5,09, \text{ Pb} : \text{K} = 3 : 0,91$$

ossia prossimamente nel rapporto della formola  $3\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_3, \text{KNO}_2$  che sarebbe il sale doppio di un nitrito basico. Inoltre dalla tabella precedente risulterebbe che Pb : K è più prossima a 1 : 1,5 che Pb :  $\text{NO}'_2$  al rapporto teorico 1 : 3,5, ciò che si deve attribuire alla presenza di  $\text{NO}'_3$  formato nella scomposizione del  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ . Questi nitriti doppi conterrebbero quindi come impurezza nitrato di piombo o qualcheduno di quei nitrati-nitriti doppi di Pb e K già noti <sup>(1)</sup> che si formano facendo agire il  $\text{KNO}_2$  sul  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ .

La presenza di quantità notevoli di  $\text{NO}'_3$  in un sale ottenuto a questo modo fu pure osservata in queste ricerche determinando l' $\text{N}_2\text{O}_3$  e l'azoto totale. Si trovarono i rapporti:  $\text{Pb} : \text{NO}'_2 = 1 : 3,37$  e  $\text{Pb} : \text{N} = 1 : 3,72$ . In conclusione i sali dall'1 al 6 corrispondono alla formola  $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{KNO}_2$  con quantità d'acqua comprese tra 0 ed 1,5 molecole, e resi impuri dalla presenza di PbO in eccesso e di  $\text{NO}'_3$ .

Non si credette opportuno insistere in queste ricerche, ma sembra che volendo preparare puro questo sale doppio converrebbe mescolare le soluzioni fredde e far cristallizzare il composto per evaporazione sull'acido solforico, acidificando magari leggermente con acido acetico la soluzione dell'acetato.

<sup>(1)</sup> Lang. loc. cit.; Hayes Sill. Am. Journ. (2) 31, 226; J. B. 1861, 279.

Il sale di Lang  $\text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  non si potè ottenere neanche in presenza di un eccesso di  $\text{KNO}_2$ , l'unico indizio della possibilità che si formi si avrebbe nel sale 7, per il quale i rapporti  $\text{Pb}:\text{K}$  e  $\text{Pb}:\text{NO}'_2$  sono superiori ad 1 : 1,5 e 1 : 3,5. Era un sale costituito di cristalli aghiformi giallo chiari, ottenuti come seconda porzione dalla ricristallizzazione a freddo di 50 gr. di uno dei precedenti nitriti con 20 gr. di  $\text{KNO}_2$ .

È quindi possibile si trattasse di cristalli misti dei due sali doppi. Ad ogni modo si vede che il sale  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se pure se ne deve ammettere l'esistenza, è estremamente instabile. In fatti anche il sale analizzato da Lang conteneva 42,14 %  $\text{Pb}$  e 37,12  $\text{NO}'_2$ , mentre la formola richiede 42,45 %  $\text{Pb}$  e 37,79 %  $\text{NO}'_2$ .

Per tutti questi fatti si può dedurre che in questi sali la stabilità del complesso non è così forte come in molti altri nitriti doppi.

**Petrografia.** — *Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Lave) (¹).* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio STRUEVER.

Il Prof. G. De Angelis D'Ossat in una sua recente comunicazione sulla geologia della provincia di Roma (²) fa conoscere che sul fianco NE-SW del Colle di Fonte Molara, lungo la via Monte Compatri-Zagarolo esiste una piccola sezione naturale di speciale interesse per la storia del Vulcano Laziale. Egli disegna la sezione, come io riporto qui sotto riferendomi testualmente alle sue osservazioni:

N. 4. - Lapillo giallastro con scorie, m. 1,20.

N. 3. - Tufo granulare, leucitico, incoerente, grigio-chiaro, m. 0,50.

N. 2. - Tufo grigio oscuro, coerente, breccioide, con cristalli grossi di mica, angite e ciottoli subangolosi; passa insensibilmente al membro inferiore: m. 0,40.

N. 1. - Conglomerato poligenico. Ciottoli di svariata grossezza, arrotondati o subangolosi; cementati da poco materiale sottile grigio costituito da frammenti di minerali e rocce. I ciottoli di maggiori dimensioni raggiungono col diametro maggiore, m. 0,30-0,40.

Gli strati pendono verso NW. La linea di base rappresenta pure la via carrozzabile.

E dopo aver notato che l'ultimo strato ciottoloso offre una strettissima somiglianza con quello che si conosce specialmente presso l'osteria del Ta-

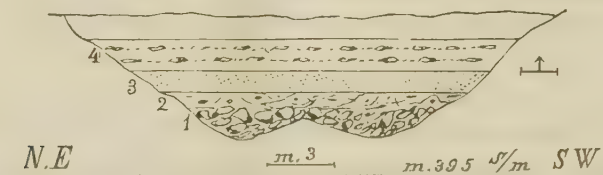
(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

(²) *Sulla Geologia della provincia di Roma. - III. Alcune sezioni geologiche del Vulcano Laziale.* Boll. Soc. Geol. ital., vol. XXIII (1904), f. 3, p. 419.

volato sull'Appia Nuova, fa una descrizione sommaria delle diverse rocce da lui raccolte senza entrare in dettagli petrografici, che però a suo stesso parere potrebbero riuscire di non lieve interesse.

Così io ho creduto opportuno di seguire il consiglio del De Angelis e nella presente Nota espongo i risultati ottenuti dallo studio petrografico delle principali rocce, che costituiscono la formazione suddescritta.

Lo stesso De Angelis D'Ossat mi comunica che si propone di studiare in seguito i due giacimenti menzionati con gli altri analoghi al lume delle nuove conquiste sulle breccie ed i conglomerati, assicurate alla scienza con l'investigazione diretta delle grandiose manifestazioni della Pelée, di Saint-Vincent e del Vesuvio<sup>(1)</sup>.



I campioni da me raccolti non differiscono da quelli, che il professor De Angelis enumera nella sua Nota, e che gentilmente ha voluto mettere a mia disposizione; e così le osservazioni stratigrafiche, che ho potuto fare sul posto, confermano pienamente quanto fu già detto con molta chiarezza dal De Angelis.

Ad un esame dei caratteri esterni possiamo intanto distinguere tre diversi tipi di rocce:

- 1° Lave
- 2° Aggregati di cristalli
- 3° Tufi vulcanici.

Nello strato ciottoloso predominano le lave, e specialmente quelle a frattura scaglioso-concentrica, che talvolta raggiungono la dimensione di circa mezzo metro di diametro. Intercalati tra esse a modo sporadico sono gli aggregati di cristalli; i tufi terrosi, come s'è visto, occupano la parte superiore visibile della formazione e contengono frammentini di lava decomposta.

Le lave si possono suddividere in due gruppi:

1°) Lave di aspetto decisamente porfirico specialmente per i molti e grandi cristalli di leucite disseminati nella loro massa.

<sup>(1)</sup> Lacroix A, *Contribution à l'étude des Brèches et des Conglomérats volcaniques (Antilles 1902-03, Vesuve 1906)*. Bull. Soc. Géol. Franc., Sér. 4, t. VI. Fasc. 8. Paris, 1907.



2°) Lave in cui le leuciti si riducono a sottili punti bianchi, e che per ciò all'esame esterno risultano costituite da una massa più o meno uniforme, compatta, salvo a riscontrarvi sporadicamente qualche grande cristallo di leucite.

Comincerò col descrivere le lave del primo gruppo, premettendo per maggior chiarezza il quadro di classificazione delle leucititi laziali stabilito dal Sabatini <sup>(1)</sup> nella sua pregevole opera: *I Vulcani dell'Italia Centrale e i loro prodotti*.

### 1. Leucititi con due tempi bene sviluppati.

|                                      |   |                                           |   |                                  |   |                                   |
|--------------------------------------|---|-------------------------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|
| A) Cristalli visibili<br>abondanti o | { | $\alpha$ ) con transazioni<br>tra I e II  | { | a) con leuciti inter-<br>medie   | { | a) con pirosseni in<br>termidî    |
|                                      |   |                                           |   |                                  |   |                                   |
| B) Cristalli visibili<br>scarsi      | { | $\beta$ ) senza transazioni<br>tra I e II | { | b) senza leuciti inter-<br>medie | { | b) senza pirosseni in-<br>termidî |
|                                      |   |                                           |   |                                  |   |                                   |

### 2. Leucititi col primo tempo poco sviluppato o quasi assente.

|                                 |   |                                          |   |                                  |   |                                   |
|---------------------------------|---|------------------------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|
| B) Cristalli visibili<br>scarsi | { | $\alpha$ ) con grandi leuciti<br>in I    | { | a) con leuciti inter-<br>medie   | { | a) con pirosseni in-<br>termidî   |
|                                 |   |                                          |   |                                  |   |                                   |
|                                 | { | $\beta$ ) senza grandi leu-<br>citi in I | { | a) con leuciti inter-<br>medie   | { | b) senza pirosseni in-<br>termidî |
|                                 |   |                                          |   |                                  |   |                                   |
|                                 |   |                                          |   | b) senza leuciti in-<br>termedie |   |                                   |

### LAVE DEL 1° GRUPPO.

#### *Leucitite A 1 $\alpha$* — (roccia a del De Angelis).

Lava alquanto porosa di color grigio-cenere scuro e di struttura porfirica. La massa fondamentale ha una tessitura finamente granosa, ed appare cosparsa di innumerevoli puntini bianchi. In essa sono inclusi grandi cristalli porfirici di *leucite*, *augite* e *biotite*, con grande prevalenza della leucite sugli altri due minerali relativamente scarsi.

Le dimensioni dei cristalli di *leucite* sono molto variabili, ma raramente raggiungono i 15 mm. di diametro o poco più; d'ordinario hanno un diametro di 2 o di 5 mm. La *biotite* è notevolmente decomposta; le sue grandi lamine hanno lucentezza metalloidica, e sono facilmente sgretolabili. Anche

(1) Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia. Vol. X. Roma, 1900.

i cristalli di *pirosseno* sono d'ordinario molto vistosi ed hanno un colore verde-bruno cupo.

Al microscopio in sezioni sottili la pasta grigia si mostra composta di *leucite*, *pirosseno*, *magnetite*, *nefelina* e *biotite*.

La *leucite* è in piccoli cristalli arrotondati del diametro di mm. 0,02 sino a mm. 0,04; le forme ottagonali sono rare, talvolta si ha contorno irregolare. Non ha azione molto sensibile sulla luce polarizzata; solo colla lamina di gesso si riesce a distinguere qualche stria di geminazione. Spesso è priva d'inclusioni; talvolta racchiude cristallini e frammenti di *pirosseno* e granuli di *magnetite*, ma quasi mai regolarmente disposti.

Il *pirosseno* è un'augite microlitica di color giallo-verdognolo. Estingue sotto un angolo massimo di circa 40° dall'asse di allungamento e non di rado si altera in prodotti ferruginosi. Non ha pleocroismo avvertibile. Per quantità è all'incirca uguale alla *leucite*.

La *nefelina* incolora, con rifrazione quasi uguale a quella del balsamo ed estinzione retta, decomposta dall'acido cloridrico, è relativamente abbondante; non ha forme proprie, ma riempie gl'interstizi cementando i minerali ora ricordati.

La *magnetite* ha forme granulari, e spesso circonda i cristalli porfirici di *leucite* e di *augite*; si altera in *limonite*; è diffusissima.

Si notano infine laminette di *biotite* inalterata, a contorno irregolare, con il consueto pleocroismo.

Nella pasta fondamentale così formata sono sparsi i grossi cristalli di *leucite*, *augite* e *biotite*, già osservabili macroscopicamente.

I cristalli di *leucite* più comuni nella sezione sottile hanno un diametro variabile da mm. 0,1 a mm. 0,26-0,75, e manifestano distintamente la struttura polisintetica. La forma delle sezioni è poco regolare avendosi spesso cristalli esternamente corrosi; le solite inclusioni di *magnetite* ed *augite* sono frequenti, ma di rado hanno disposizione radiale simmetrica.

L'*augite* è in frammenti o in cristalli spezzati ad orli corrosi, comunemente allungati secondo le facce del prisma verticale. In sezione molto sottile è di color giallo pallidissimo senza pleocroismo distinto. In sezioni più grosse è pleocroica con

a = c giallo chiaro

b verde chiaro.

Estinzione dalle linee di sfaldatura fino a 44°-46°; è frequente l'estinzione ondulosa. Sono comuni le inclusioni di *magnetite* e *leucite*. Talvolta si notano geminati secondo (100). Si trova anche *augite* stratificata; in un cristallo il nucleo estingue a 35°, l'orlatura a 49° dalle linee di sfaldatura, inoltre l'orlo è colorato più intensamente del nucleo.

Le grandi lamine di *biotite* al microscopio si presentano ripiene di pro-

dotti ferruginosi nerastri e bruno-giallastri disposti parallelamente alle tracce della sfaldatura; la parte inalterata è ridotta a minimi termini.

Il minerale più raro è la biotite, il più frequente è la leucite; anche l'augite è poca.

I due tempi di formazione della roccia non sono nettamente distinti, avendosi molti cristalli di leucite ed augite di grandezza intermedia tra quelli del I e del II tempo. Quindi seguendo la classificazione del Sabatini la nostra roccia è una leucite di tipo *A 1 α*.

*Leucitite A 1 α molto alterata* — (*f* - De Angelis).

Lava molto alterata, friabile, di color grigio-biancastro. Si notano numerosi cristalli porfirici di *leucite* bianca caolinizzata.

Al microscopio risulta che sono elementi della massa fondamentale: *augite*, *magnetite*, *leucite*; minerali porfirici sviluppati in grandi cristalli: *leucite*, *augite*, *olivina*. Tutti questi minerali, come già si è notato all'osservazione macroscopica, sono più o meno alterati, e quindi raramente presentano caratteri ben definiti.

Nella massa fondamentale compaiono ossidi di ferro secondari, che la colorano in rossiccio. In essa l'*augite* assume forme granulari essendo i cristalli piccoli e corti, ha un colore giallo-verdognolo, si altera spesso in limonite ed è molto diffusa; la *leucite* costituisce piccoli cristalli isotropi di contorno irregolare con rare inclusioni; la *magnetite* è diffusissima in granuli più o meno grandi.

Fra i minerali porfirici è molto diffusa la *leucite* in grandi elementi di forme irregolari quasi completamente alterata in un materiale granuloso leggermente giallognolo, che ha poca azione sulla luce polarizzata (*caolino*).

L'*augite* del I tempo è in grandi cristalli colorati in verde-giallognolo chiaro, spesso corrosi e spezzati, con un angolo massimo di estinzione di circa 48° dalle linee di sfaldatura, che però sono poco evidenti.

L'*olivina*, che è tutta del I tempo e relativamente rara, si presenta in forme arrotondate od ovoidali a contorno limonitico.

Avendosi transazioni complete tra I e II la presente roccia deve riferirsi allo stesso tipo della precedente *A 1 α*.

*Leucitite A 1 β b b* — (*b* De Angelis).

Lava di color grigio-scuro, simile al primo esemplare descritto (*Leucitite A 1 α*). Ne differisce per la struttura più compatta, per il colore più scuro, e per essere priva dei grandi cristalli di mica nera.

I cristalli porfirici di *leucite* hanno un diametro variabile da 3 a 10 mm; quelli di *augite* sono generalmente molto piccoli.



Dalle osservazioni microscopiche risulta che anche qui, come nella *leucitite A 1α*, la massa fondamentale è costituita dai seguenti minerali:

*Augite* microlitica di color giallo-brunastro chiarissimo con angolo massimo d'estinzione di circa 46° dalla direzione d'allungamento.

*Leucite* in piccoli cristalli isotropi spesso arrotondati e del diametro di 0,09 mm.; per lo più priva d'inclusioni, ovvero con le comuni inclusioni di magnetite ed augite disposte ora irregolarmente ora simmetricamente.

*Magnetite* granulare, talvolta alterata in limonite, molto diffusa.

*Biotite* in laminette o in forme irregolari, pleocroica con α giallo-chiaro, b e c giallo-bruno cupo.

*Nefelina* allotriomorfa o in cristalli prismatici.

Gli ultimi due minerali sono in poca quantità.

A differenza dalla *leucitite A 1α* le dimensioni delle leuciti della massa fondamentale sono qui ridotte circa della metà, e l'augite presenta un colore molto più chiaro.

Sono minerali porfirici la *leucite*, l'*augite* e l'*olivina*.

La *leucite* appare in grandi sezioni ottagonale, o di forma irregolare più o meno tondeggiante con poche inclusioni di magnetite. A nicol incrociati e specialmente adoperando la lamina di gesso si rendono visibili bellissime anomalie.

L'*augite* estingue con un massimo di 44° dalle linee di sfaldatura, e comunemente presenta forme prismatiche molto allungate. Di rado si osservano sezioni basali limitate dalle forme  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  con le caratteristiche linee di sfaldatura, che s'incontrano ad angolo quasi retto. I suoi cristalli sono spezzati o corrosi agli orli, ed attraverso le larghe fenditure penetrano i minerali circostanti. È presente anche l'augite zonata.

L'*olivina* forma cristalli di variabile grandezza e di aspetto più o meno ovoidale con gli orli corrosi. Nella parte esterna si sono depositati per alterazione materiali ocracei, così che spesso si distingue un nucleo incolore circondato da una larga zona rosso-scura; altre volte l'alterazione si estende anche alla parte centrale e ciò avviene specialmente per i piccoli cristalli.

È notevole l'alterazione di una parte delle leuciti del II tempo, e di qualcuna del I tempo in un feldspato, che sembra appartenere, almeno prevalentemente, alla serie dell'*oligolasio*, essendo il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona  $\perp$  a (010) di circa 5°. La trasformazione, che in alcuni punti è distintamente riconoscibile, in altri appare vaga ed incerta. Si vedono talvolta interi gruppi di piccole leuciti alterate in feldspato, che si presenta o senza geminazioni, o in forma di geminati semplici secondo la legge dell'albite a contorno irregolare. La trasformazione ha quasi sempre luogo con andamento irregolare dall'esterno all'interno, e talvolta con tra-

boccamento e formazione di geminazioni nella parte esterna, presentandosi fenomeni del tutto analoghi a quelli descritti dal Sabatini per la petrografia della *Colata di Squarciarelli* a pag. 276 dell'opera precedentemente citata. Qualche volta si osserva la trasformazione di una parte delle grandi leuciti in *nefelina*. Un attacco con acido cloridrico, mentre decompone la leucite e la nefelina, lascia inalterato il feldspato.

Non avendosi transizioni tra I e II si ha qui il tipo  $A\ 1\ \beta\ b\ b$ .

*Leucitite*  $A\ 1\ \beta\ b\ a$  — (e De Angelis).

Lava compatta, grigio-cenere, molto alterata. Sono presenti grandi cristalli porfirici di *leucite*, *augite* e *mica nera*, come nella leucitite  $A\ 1\ a$ , ma più numerosi. La leucite è divenuta biancastra e farinosa per alterazione. Si notano anche prodotti rossicci e giallognoli dovuti a minerali di ferro secondari. La mica osservata alla luce polarizzata convergente si dimostra quasi uniasse.

I minerali della massa fondamentale osservati al microscopio presentano caratteri confusi per la loro profonda alterazione. Ad ogni modo vi si distinguono la *leucite*, l'*augite* microlitica e la *magnetite*. Ma dovunque sono abbondanti materiali di colore rosso-bruno dovuti agli ossidi di ferro, e la leucite è trasformata in una sostanza granulosa non bene determinabile, probabilmente *caolino*.

Dalla massa fondamentale si differenziano nettamente i grandi elementi porfirici di *leucite*, *augite* e *biotite*.

La *leucite* è di forma irregolarissima e completamente alterata oltre che nel materiale bianco, granuloso, già notato per i cristalli del II tempo, in minerali che indubbiamente appartengono alla serie dei plagioclasì. Questi plagioclasì secondari hanno sempre un contorno irregolare e si distribuiscono nell'interno delle grandi leuciti con disposizione a mosaico, senza alcuna determinata orientazione spesso prolungandosi oltre i confini del cristallo originario, di cui rimane solo qualche traccia della caratteristica forma sferoidale. Non è raro di trovare geminati semplici o polisintetici secondo la legge dell'albite, in cui il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona  $\perp$  a (010) raggiunge circa 25°. È quindi presumibile che in massima il feldspato appartenga alla serie della *labradorite*, senza escludere che siano presenti anche feldspati più acidi. Si ha dunque in questa leucitite alterata molta quantità di feldspato secondario, ma la sua composizione mineralogica non ne muta il nome, che dipende dai soli elementi di formazione primaria (primo e secondo tempo).

Un'analisi della silice da me eseguita fa rilevare come in conseguenza dell'alterazione cresca notevolmente l'acidità della roccia, essendo

$$\text{Si O}_2 = 51,54\%$$



mentre nelle leucititi normali, come risulta dalle analisi sinora eseguite, e di cui si legge un quadro riassuntivo nell'opera citata del Sabatini a pag. 163, il tenore in silice è 45 — 47%. Solo le leucotefriti, che sono più ricche in silice delle leucititi, danno:  $\text{Si O}_2 = 51,42\%$  (Tavolato, blocco erratico, Aichino) —  $\text{Si O}_2 = 48,38\%$  (Lago di Nemi, banco III, Aichino).

L'*augite* si presenta sotto due aspetti diversi.

Da un lato abbiamo grandi cristalli più o meno spezzati o corrosi, spesso con alterazioni limonitiche e cloritiche e con inclusioni di magnetite, che hanno un colore giallo-pallido senza traccia di pleocroismo ed estinguono con un angolo massimo di circa 52° dalle linee di sfaldatura.

Dall'altro cristalli più piccoli che estinguono fino a 39° circa dalle linee di sfaldatura e presentano un distinto pleocroismo proprio della *augite-aegirina* con

a verde

b verde oliva

c giallo-verdognolo.

La *biotite* in grandi lamine fortemente pleocroiche con a giallo pallidissimo b = c giallo bruno carico è un minerale abbondante.

La nostra roccia, dove non si vedono transazioni complete tra I e II ma che presenta pirosseni intermedi, appartiene al tipo  $A1\beta ba$ .

---

Note presentate all'Accademia sino al 16 agosto 1908.

**Matematica.** — *Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

**Chimica.** — *Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

**Petrografia.** — *Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Aggregati di cristalli e tufi).* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio E. STRUEVER.



**Fisica.** — *Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente.* Nota di L. TIERI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

**Fisica-terrestre.** — *La radiazione solare al Monte Rosa. — Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907.* Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

**Mineralogia.** — *A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana.* Nota di G. D'ACHIARDI, presentata dal Socio R. NASINI.

**Mineralogia.** — *Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda).* Nota del dott. LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. SPEZIA.

**Fisica.** — *Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione.* Nota di G. GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Fisiologia.** — *Ancora sul ciclo della « Phylloxera quercus » Boyer.* Nota preliminare di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

**Meccanica.** — *Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico.* Nota di UMBERTO CISOTTI, presentata dal Corrispondente TULLIO LEVI-CIVITA.

**Fisica.** — *L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata.* Nota di F. PIOLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fisica. — *Su un rivelatore di onde elettriche*. Nota di L. TIERI e U. CIALDEA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Chimica. — *La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo*. Nota di G. GALLO e G. CENNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — *Equilibrii negli stereoisomeri della santonina*. Nota di MARIO LEVI-MALVANO e ANTONIO MANNINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (Acido pimelico)*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Chimica. — *Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Chimica. — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico*. Nota di G. BRUNI e A. AITA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi*. Nota di PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Patologia vegetale. — *Intorno alla Cuscuta Gronovii, Wild.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.